UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
(AIX-MARSEILLE III)

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE SPECIALITE EN CHIMIE APPLIQUEE

par

Ali Hossain MIAH

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'AMINOSULFOXYDATION DES OLEFINES EN CATALYSE HETEROGENE

(Procédé d'obtention de Monométhyl Isothiazoles)

Soutenue le 20 Avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUILLEMONAT — *Président*

J. METZGER
J.P. AUNE
L. LENA — *Examinateurs*

- 1974 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547005_0008

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE SPECIALITE EN CHIMIE APPLIQUEE

par

Ali Hossain MIAH

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'AMINOSULFOXYDATION DES OLEFINES EN CATALYSE HETEROGENE

(Procédé d'obtention de Monométhyl Isothiazoles)

Soutenue le 20 Avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. A.	GUILLEMONAT	*Président*
J.	METZGER	*Examinateurs*
J.P.	AUNE	
L.	LENA	

- 1974 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES D' AIX - MARSEILLE

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents: J. METZGER — M. DUSSARDIER

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Professeurs

MM.	P. ROUARD	Physique Générale
	A. GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	J. METZGER	Chimie
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie Organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie Industrielle
	A. PONS	Botanique
	J.P. DAVID	Physique
	J.C. MAIRE	Chimie
	R. PETIT	Physique
	G. RASIGNI	Physique
	B. WAEGELL	Chimie

Professeurs sans chaire

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
Melle	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J. CABANE	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie animale
	S. MARTINUZZI	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	G. PEIFFER	I.U.T.
	J.L. CHEVALIER	I.U.T.
	R. BEDOS	I.U.T.
	J. VALLIER	I.U.T.

Maîtres de Conférences

MM.	H. PATIN	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	G. NOAT	Physiologie végétale
	F. BIQUARD	I.U.T.

-oOo-

A mes parents.

"A ceux qui pensent soulever
la destinée de l'humanité."

"L'homme qui peut créer un brin, est un
bienfaiteur de l'humanité.Mais l'homme
qui peut appliquer cette chose-là est
le plus grand bienfaiteur de l'humanité."

M.A.H.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle sous la direction de Monsieur le Professeur Jacques METZGER, Directeur de l'Institut.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu m'accueillir, m'orienter vers la pétroléochimie et me faire bénéficier de sa précieuse expérience.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur A. GUILLEMONAT pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur J.P. AUNE d'avoir accepté de juger ce travail ainsi qu'à Monsieur L. LENA pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.C. POITE, pour son amicale collaboration.

Qu'il me soit permis enfin de remercier Monsieur BLANQUET, Madame CROUZET et Madame MITSCHI qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire.

Je garderai le meilleur souvenir de tous les chercheurs et personnel de l'I.P.S.O.I.

-oOo-

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 2

CHAPITRE I : Etude de l'aminosulfoxydation des butènes linéaires avec les catalyseurs classiques .. 6

CHAPITRE II : Etude de nouveaux catalyseurs 18

CHAPITRE III : Caractérisation des étapes réactionnelles .. 47

CHAPITRE IV : Proposition d'un schéma réactionnel et réactivité des butènes linéaires pour la formation des monométhyl isothiazoles 66

CONCLUSION GENERALE 82

ANNEXE : Mise au point d'une méthode de préparation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques mixtes 85

BIBLIOGRAPHIE 92

-oOo-

ERRATA

Page 11 Après par exemple,lire thiophène au lieu de thiphène

Page 20 Teneur en oxyde de Nickel (NiO),lire 0,001 % au lieu de 0,0001 %

Page 50 Après y = sx,lire cette relation linéaire au lieu de cette réaction linéaire.

Page 57 Dans le tableau,le débit de l'anhydride sulfureux,lire mole/h. pour m/h.

Page 61 Dans le tableau de résultats,lire mole/h. pour m/h.

Page 64 Equation (III),lire méthyl-3 isothiazole et méthyl-5 isothiazole au lieu de méthyl-3 isothiazole + méthyl-5 isothiazole.

Page 73 Dans le tableau et après pour la valeur de S,lire 2,3 au lieu de 2,27.
Dans le tableau lire mole/h pour m/h.

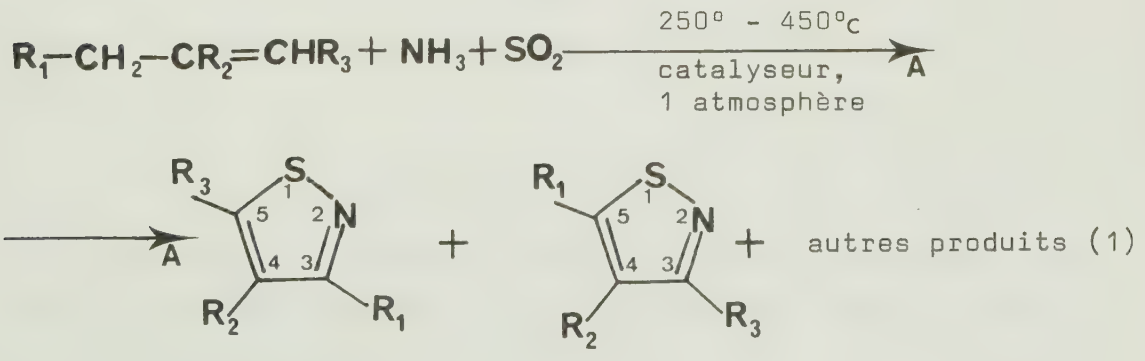
Page 74 Dans le tableau butène-1 (restant),lire 18,2 au lieu de 18,9

INTRODUCTION

Les besoins actuels de certaines catégories de composés hétérocycliques,dont les ressources naturelles sont insuffisantes ou inexistantes,imposent de les préparer par synthèse à partir des produits courants;des dérivés du pétrole ou du gaz naturel, tels que les oléfines,peuvent permettre ces préparations.Ainsi l'isothiazole et ses dérivés méthyl,phényl,...,très demandés dans des domaines en pleine expansion comme ceux des produits pharmaceutiques (3) et des colorants (4,5),sont des produits que l'on peut obtenir par synthèse.

A la suite d'un travail d'ADAMS et SLACK (1,2), l'isothiazole et ses dérivés ont été étudiés par plusieures équipes de chercheurs et leurs méthodes de préparation sont très nombreuses (9-11).Pour la plupart d'entre elles les produits de départ sont des composés difficiles à préparer.Elles ont connu de ce fait,malgré leur élégance théorique,peu de développement même dans l'industrie pharmaceutique.

Aussi,l'aminosulfoxydation catalytique sélective des oléfines en présence de catalyseurs,de grande surface spécifique à base d'oxydes métalliques mixtes en phase hétérogène,semble très intéressante (équation 1).En effet,elle s'effectue à partir des produits d'origine pétrolière les plus simples,en une seule étape et représente donc une méthode de synthèse très économique des composés isothiazoliques (4,6-8) :

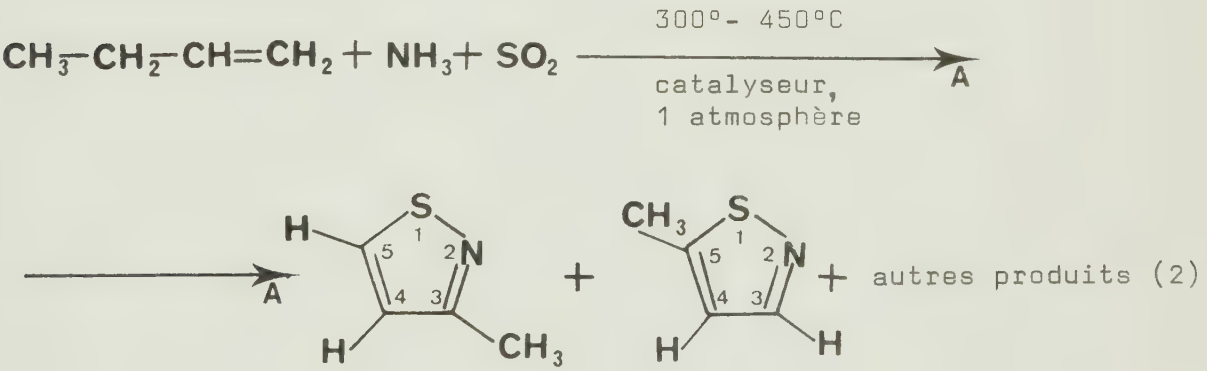


[Les groupements R_1,R_2 et R_3 peuvent être identiques ou différents et représentent un hydrogène ou un groupement méthyl,phényl,...]

Cependant,en dépit de sa simplicité apparente,le procédé présente de grandes difficultés expérimentales et conduit à des rendements faibles (11).Le mécanisme de la réaction reste obscur (12). De plus,jusqu'à ces jours-ci,on ne connait pas la sélectivité des produits ni les schémas réactionnels et on ne sait toujours pas comment se réalise la réaction : en lit fluidisé,en lit mobile ou en lit fixe.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier ce type de réaction sur l'exemple précis de l'obtention des monométhyl isothiazoles à partir des butènes linéaires,les monométhyl isothiazoles ayant un grand intérêt en synthèse pharmacologique (4,9).

Ainsi,l'aminosulfoxydation du butène-1 ou du butène-2 conduit à un mélange de deux isomères : le méthyl-3 isothiazole et le méthyl-5 isothiazole (4,8,13) :



Parmi les substances qui peuvent jouer le rôle de catalyseur pour ce procédé,on peut citer les oxydes métalliques (4,8,13) tels que les oxydes de molybdène,de chrome,de cobalt,...

Nous avons entrepris dans notre travail l'étude de cette réaction en lit fixe.

Dans ce but,le premier chapitre expose la mise au point de la méthode avec un catalyseur classique.

Le deuxième chapitre contient une étude détaillée des différents paramètres avec un nouveau catalyseur afin de trouver les conditions permettant d'orienter la réaction vers les monométhyl isothiazoles.

Le troisième chapitre traite de l'établissement de la nature des réactions à partir des réactifs de départ conduisant aux produits.

Dans le dernier chapitre,nous présentons le schéma réactionnel et l'importance relative des butènes linéaires à la synthèse des monométhyl isothiazoles.

CHAPITRE 1

ETUDE DE L'AMINOSULFOXYDATION DES BUTENES LINEAIRES AVEC LES CATALYSEURS CLASSIQUES

SOMMAIRE

		Pages
	Introduction	7
1-1	Etude de l'influence des différents paramètres sur la réaction	9
1-1.1	Influence du diamètre moyen des grains du catalyseur	9
1-1.2	Influence de la température	11
1-1.3	Influence du débit de butène-1	11
1-1.4	Influence du débit d'anhydride sulfureux	14
1-1.5	Conditions optimales de la réaction	16
1-2	Conclusion	16

— 0 —

INTRODUCTION

Dans l'état actuel des connaissances sur l'aminosulfoxydation catalytique des butènes linéaires en phase hétérogène et du nombre élevé de facteurs intervenants dans la réaction,il nous semble que la température,le débit des réactifs gazeux,le diamètre moyen des grains du catalyseur,la composition du catalyseur,sont des facteurs déterminants de la réaction.Dans un premier temps,nous avons entrepris une étude en lit fixe avec un catalyseur commercial pour évaluer l'influence des paramètres ci-dessus sur la réaction (15).Nous avons étudié la réaction entre le butène-1,l'ammoniac et l'anhydride sulfureux comme réactifs gazeux sur le catalyseur.La réaction conduit au méthyl-3 isothiazole et au méthyl-5 isothiazole accompagnés de produits secondaires (le thiophène non substitué,l'isothiazole non substitué,le butyronitrile et des produits minéraux,voir partie expérimentales,page 42-44).

Nos efforts se sont portés sur la recherche des conditions qui permettraient d'orienter la réaction vers les deux monométhyl isothiazoles.

Pour exprimer les résultats expérimentaux,nous avons utilisé les expressions suivantes :

(a) Taux de conversion:

Le taux de conversion Z du réactif B est défini par le rapport du réactif converti (B_c) rapporté à la quantité totale de réactif mis en œuvre (B_o),soit

$$Z = \frac{n\ B_c}{n\ B_o} = \frac{\text{nombre de mole de B converti}}{\text{nombre de mole de B mis en œuvre}}$$

(b) Rendement :

Le rendement R du produit A par rapport au réactif B est défini par la quantité de A obtenue rapporté à la quantité totale de réactif B converti (16),soit

$$R_{A/B} = \frac{n_A}{n_{B_c}} = \frac{\text{nombre de mole de A}}{\text{nombre de mole de B converti}}$$

(c) Sélectivité :

La sélectivité S du produit A par rapport au réactif B estdéfinie par la quantité de A obtenue rapporté à la quantité de sous produits provenant également de la consommation de B (16), soit

$$S_{A/B} = \frac{n_A}{nB_c - n_A} = \frac{\text{nombre de mole de A}}{\text{nombre de mole de sous produits}}$$

(Pour les expressions détaillées, voir partie expérimentale, page 40-43).

Il faut remarquer que le rendement et le taux de conversion varient entre 0 et 1 tandis que la sélectivité varie entre zéro et l'infini. Un réacteur de rendement unité en un certain produit sera infiniment sélectif pour ce produit.

1-1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA REACTION

1-1.1 Influence du diamètre moyen des grains du catalyseur

Les résultats que nous avons obtenus pour différents diamètres moyens des grains du catalyseur sont traduits par un graphique dans la figure n°1.Ils sont calculés pour le butène-1.Les conditions opératoires adoptées pour la réaction sont les suivantes:

Température de la réaction	310°C
Pression de la réaction	1 atmosphère
Débit de butène-1	0,069 mole/heure
Débit d'anhydride sulfureux	0,069 mole/heure
Débit d'ammoniac	0,136 mole/heure
Durée de la réaction	1 heure (après période d'induction du catalyseur)

L'analyse des résultats obtenus (Fig.1) montre que la formation des monométhyl isothiazoles augmente (courbe A et courbe B) avec le diamètre moyen des grains du catalyseur.

Après un maximum,elle diminue (courbe D) pour les gros diamètres de grains du catalyseur ce qui montre que la production des monométhyl isothiazoles est favorisée pour certaines distributions de la taille des particules du catalyseur.Le domaine favorable observé pour la production des monométhyl isothiazoles correspond au diamètre moyen des grains du catalyseur de 0,0189 cm.

Nota : Composition du catalyseur commercial utilisé :
(d'après AKZOCHIMIE (14))

SiO_2	01,00 %
Al_2O_3	80,88 %
Fe	00,06 %
Na_2O	00,06 %
SO_4	02,00 %
MoO_3	12,00 %
CoO	04,00 %

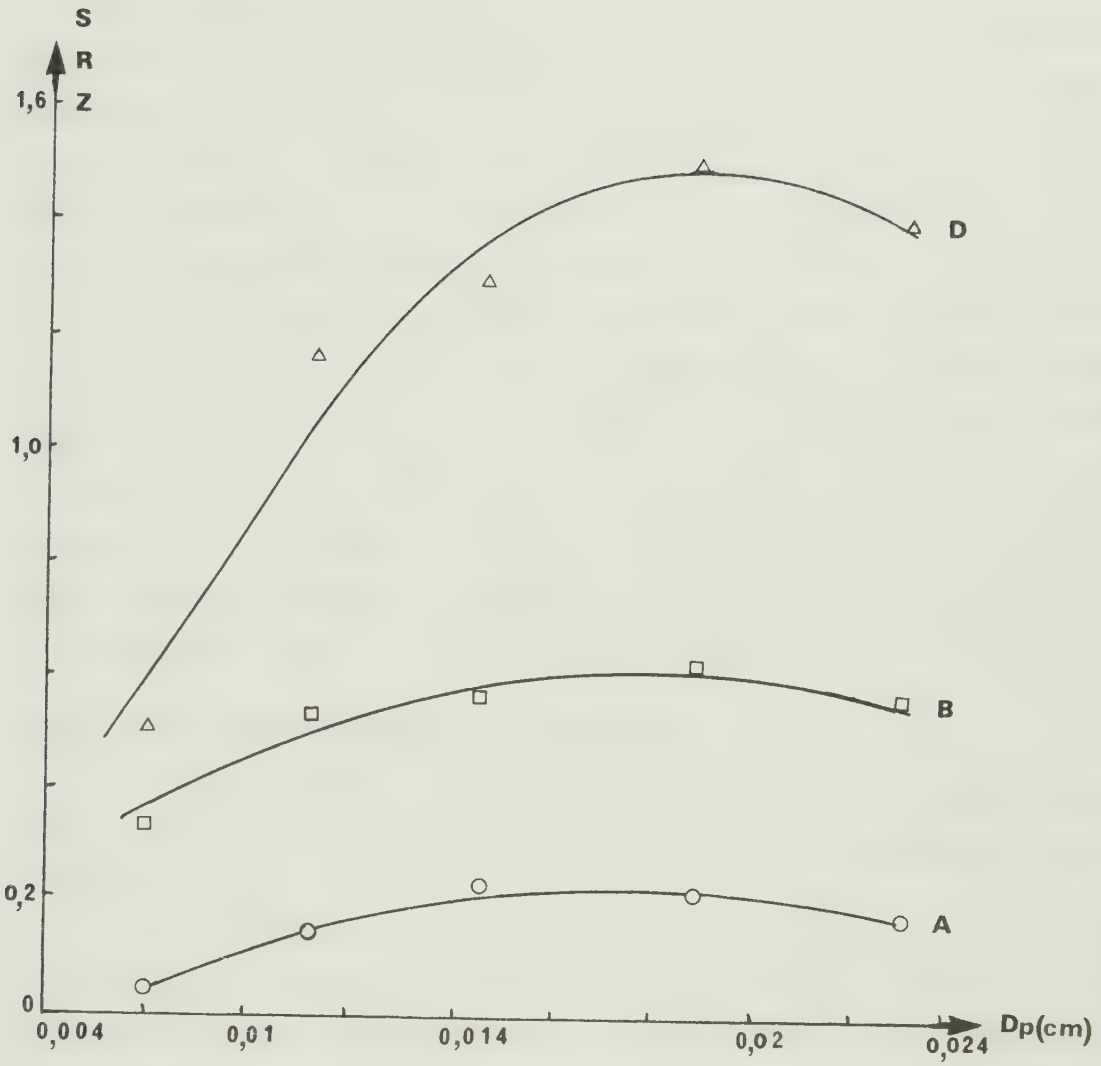


Figure 1

Influence du diamètre moyen des grains du catalyseur (Dp en cm) sur :

(A) Taux de conversion du butène-1 en produits organiques (Z)

(B) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti(R)

(D) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (S)

1-1.2 Influence de la température de la réaction

Les résultats obtenus par une variation de la température sont résumés graphiquement dans la figure 2.L'examen des résultats montre que le taux de conversion du butène-1 en produits organiques totaux (courbe A) augmente linéairement avec la température de la réaction tandis que le taux de conversion du butène-1 en monométhyl isothiazoles seul (courbe B) augmente jusqu'à 330°C,température au-dessus de laquelle,on observe une diminution importante de cette conversion.Une comparaison de la courbe A avec la courbe B montre que les hautes températures favorisent la formation des produits secondaires (par exemple,le thiphène,l'isothiazole,(18,19).La courbe D (rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti) et la courbe E (sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti) définissent le domaine favorable de température pour la production des monométhyl isothiazoles.

1-1.3 Influence du débit de butène-1

Les résultats obtenus pour des variations de débit de butène-1 sont groupés dans le tableau 1 et représentés graphiquement dans la figure 3.

Les résultats montrent que le taux de conversion du butène-1 (colonne 2 du tableau et courbe A) varie en raison inverse du débit. Le rendement en monométhyl isothiazoles (colonne 3 du même tableau et courbe B) et la sélectivité (colonne 4 et courbe D) varient dans le même sens que le débit de butène-1 indiquant que ce dernier oriente la réaction vers les monométhyl isothiazoles.

Tableau 1

Butène-1 Mole/heure	Z	R	S
0,035	0,35	0,33	0,50
0,052	0,25	0,46	0,86
0,069	0,23	0,58	1,40
0,086	0,14	0,67	2,00
0,104	0,09	0,72	2,59

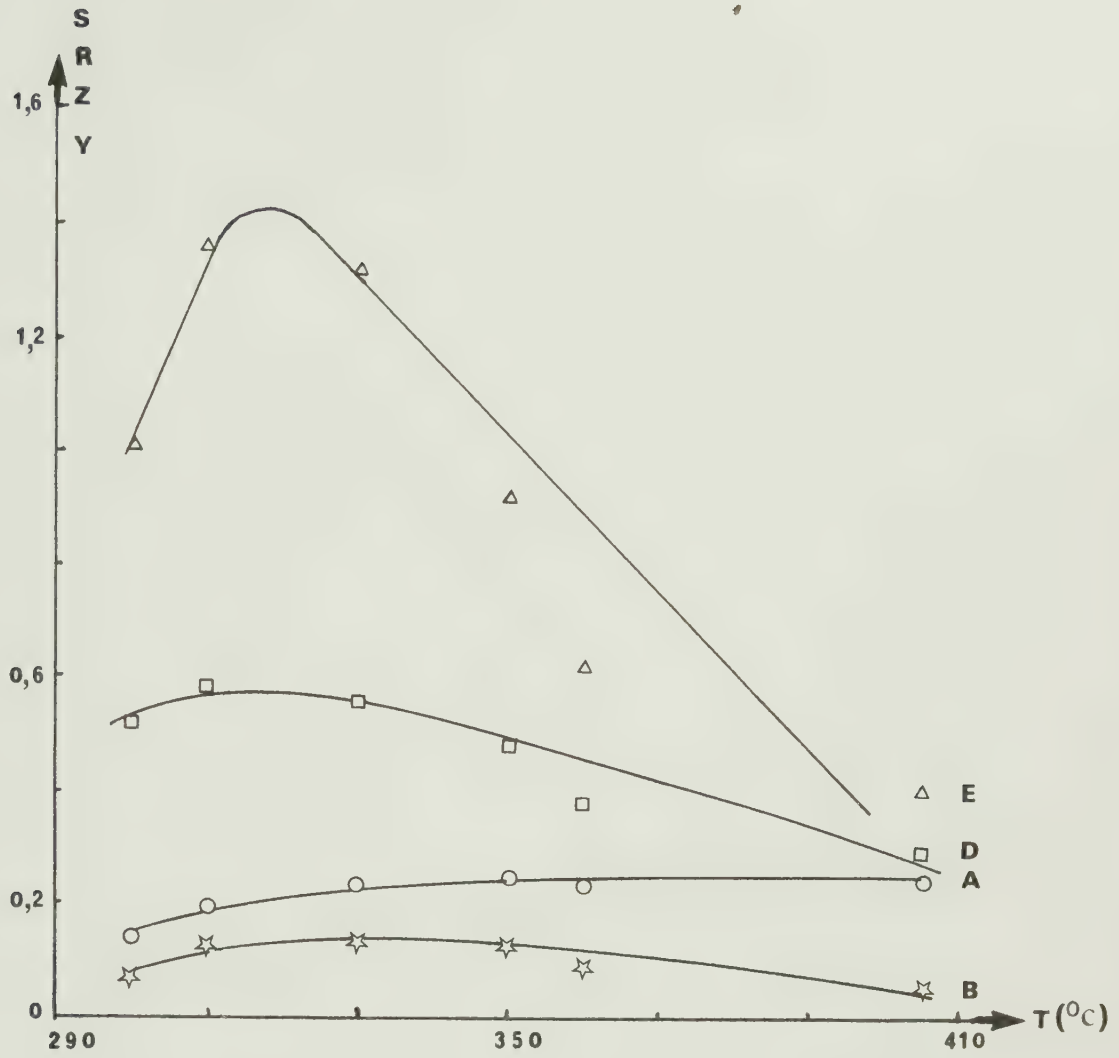


Figure 2

Influence de la température de la réaction (T en °C) sur :

(A) Taux de conversion du butène-1 en produits organiques (Z)

(B) Taux " " " " " monométhyl isothiazoles seul (Y)

(D) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti(R)

(E) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (S)

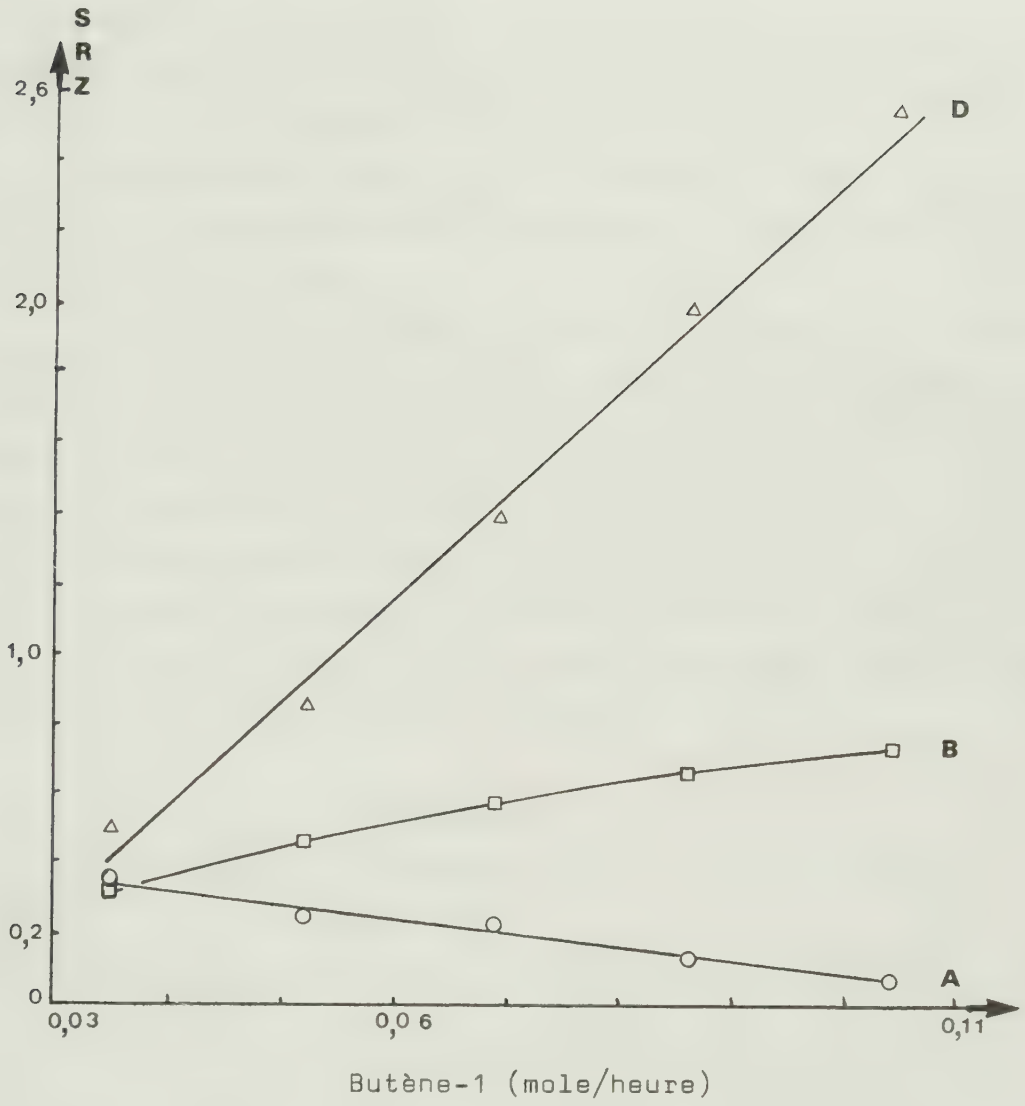


Figure 3

Influence du débit du butène-1 (mole/heure) sur :

(A) Taux de conversion du butène-1 en produits organiques (Z)

(B) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (R)

(D) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (S)

1-1.4 Influence du débit d'anhydride sulfureux

L'action de l'anhydride sulfureux sur l'oléfine,à des températures élevées,semble très complexe (20-24).Elle peut conduire au thiophène ainsi qu'à d'autres produits.

Les résultats obtenus par la variation du débit d'anhydride sulfureux sont rassemblés dans le tableau 2 et représentés par un graphique dans la figure 4.

On observe que le débit d'anhydride sulfureux a une influence très importante sur la réaction.Pour un domaine bien délimité,il oriente la réaction vers la production des deux monométhyl isothiazoles. Ceci est montré par les courbes de rendement (courbe B) et de la sélectivité (courbe D).En dehors de ce domaine,la réaction est orientée vers la formation de thiophène non substitué,produit secondaire de la réaction,comme l'indique la courbe du taux de conversion (courbe A). Nous avons observé également qu'un excès d'anhydride sulfureux augmente brusquement la température de la réaction.

Tableau 2

Anhydride sulfureux mole/heure	Z	R	S
0,046	0,10	0,31	0,46
0,080	0,18	0,34	0,53
0,103	0,25	0,35	0,53
0,114	0,30	0,32	0,48
0,134	0,31	0,28	0,39

Comme dans les travaux décrits dans la littérature (13), nous utilisons un débit d'ammoniac égal,en mole/heure, au débit d'anhydride sulfureux.

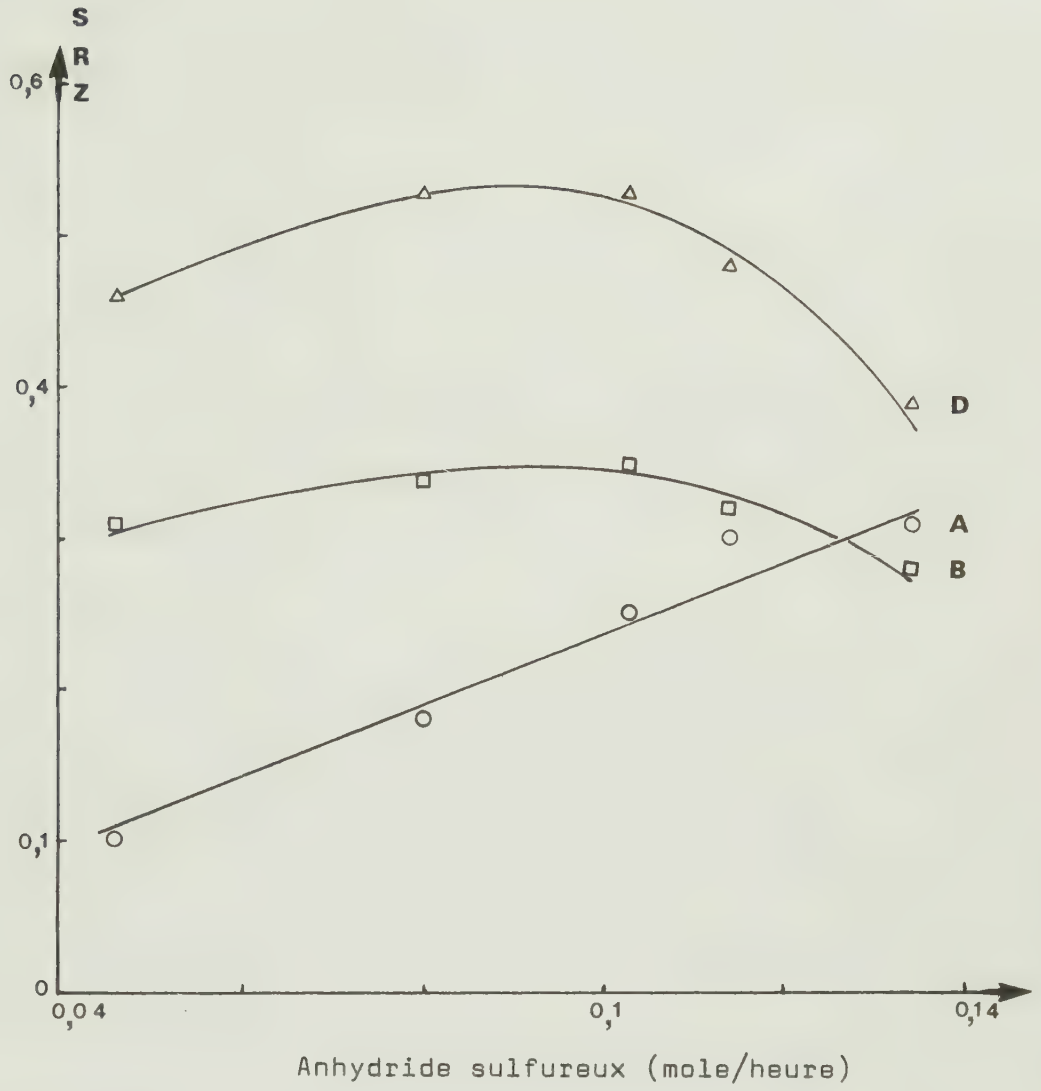


Figure 4

Influence du débit d'anhydride sulfureux (mole/heure) sur :

(A) Taux de conversion d'anhydride sulfureux en produits organiques (Z)

(B) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport à l'anhydride sulfureux converti (R)

(D) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport à l'anhydride sulfureux converti (S)

1-1.5 Conditions optimales

L'étude des paramètres choisis nous a montré les conditions favorables pour la réaction considérée:

diamètre moyen des grains du catalyseur	=	0,0189 cm
température	=	320 °C
débit de butène-1	=	0,069 mole/h
débit d'anhydride sulfureux	=	0,080 mole/h
débit d'ammoniac	=	0,080 mole/h

En appliquant ces conditions nous obtenons un taux de conversion du butène-1 de 21 %,un rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti de 54,1 % et une sélectivité en monométhyl isothiazoles de 1,2.

1-2 Conclusion

L'emploi du catalyseur commercial nous a permis de mettre au point les conditions de la synthèse du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole à partir du butène-1 mais n'a pas donné de résultats totalement satisfaisants (rendement observé : 54 %;littérature (13) Rdt : 60 %).L'activité du catalyseur,cependant,est limitée et on observe dans toutes les expériences la production d'une faible quantité de butyronitrile ce qui est une caractéristique du rôle de l'oxyde de molybdène dopé (25,26).

En outre,le catalyseur se cokéfie rapidement ce qui est causé par un craquage probable des produits.

Nous avons alors entrepris de mettre au point de nouveaux catalyseurs mieux adaptés à la réaction étudiée en utilisant le diamètre moyen des particules et la température que nous avons déterminés avec le catalyseur commercial.

CHAPITRE 2

ETUDE DE NOUVEAUX CATALYSEURS

SOMMAIRE

		Pages
	Introduction	19
2-1	Etude de l'influence des différents paramètres sur la réaction	21
2-1.1	Nature de l'activité du support	21
2-1.2	Détermination de la période d'induction du catalyseur	21
2-1.3	Influence de la proportion de Bioxyde de Zirconium dans le catalyseur	21
2-1.4	Influence de la proportion de Pentoxyde de Vanadium dans le catalyseur	25
2-1.5	Influence du débit des trois réactifs gazeux.	25
2-1.6	Conclusion	28
2-2	Partie expérimentale et analytique	29
2-2.1	Montage expérimental et mode opératoire de la réaction	29
2-2.2	Analyse des produits de la réaction	29
2-2.3	Expression du taux de conversion	40
2-2.4	Expression de la sélectivité	43
2-2.5	Expression du rendement	43
2-2.6	Produits minéraux	44
2-2.7	Granulation du catalyseur	44
2-2.8	Expression du diamètre moyen des grains du catalyseur	44

INTRODUCTION

Il nous a paru intéressant de choisir de nouveaux catalyseurs pour la réaction de l'aminosulfoxydation du butène-1.Nous avons cherché dans la littérature des catalyseurs qui à la fois possèdent une grande surface spécifique et peuvent être actifs pour la réaction étudiée.

Ainsi,le sésquioxyde de chrome (Cr_2O_3) ayant une configuration électronique $3d^3\ 4s^o$ (l'ion métallique) peut posséder une activité élevée (27-30).GERMAIN (31) observe une surface spécifique élevée pour l'oxyde de chrome.ARCHIBALD (32) et GREENSFELDER (33) montrent une activité élevée de cet oxyde dans les procédés de déshydrocyclisation lorsqu'il est supporté par de l'alumine ce qui peut provenir d'une augmentation éventuelle de surface spécifique.En fait,l'acte catalytique des solides est un phénomène de surface (34-38). RYASHENTSEVA (39) lors de l'étude du phénomène de sulfoxy-cyclisation catalytique des oléfines sur catalyseur à base d'oxyde de chrome-alumine observe la formation de thiophène à partir des butènes linéaires et d'anhydride sulfureux et note également une baisse importante de production du thiophène lorsqu'on remplace l'alumine du catalyseur par de la silice (SiO_2).L'introduction d'oxyde de nickel (NiO) dans le catalyseur diminue également la proportion de thiophène (40). De même,la promotion de l'oxyde de chrome par un oxyde de métal d'alcalin (Na_2O,K_2O ...) augmente la sélectivité de catalyseur en produits recherchés et inhibe une probable réaction de polymérisation et une éventuelle cokéfaction du catalyseur (32,33,41-43).

Depuis 1950,on reconnait le bioxyde de zirconium (ZrO_2) comme un catalyseur de déshydrocyclisation (44).KOZOREZOV (45) lors de l'étude de l'alkylation catalytique du benzène par des oléfines montre que l'oxyde de zirconium augmente le rendement en hydrocarbure aromatique alkylé.GERMAIN (31) mesure une surface spécifique élevée de cet oxyde.Il est possible que l'oxyde de zirconium dans les réactions d'aminosulfoxydation catalytique (condition,120°-550°C) puisse altérer le réseau cristallin de l'oxyde de chrome avec formation d'une solution solide de manière analogue à celle que proposent HUTTIG (46),BORESKOV (47) et BALANDIN (48).L'espèce formée pourrait avoir une activité catalytique plus élevée que celle des oxydes seuls (48).

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) moins actif dans les procédés de déshydrocyclisation (44), serait un stabilisant du catalyseur dans les réactions d'aminosulfoxydation (17).

Dans le tableau 1, nous avons groupé quelques propriétés physico-chimiques des métaux et de leurs oxydes qui montrent l'importance relative des oxydes dans la réaction d'aminosulfoxydation catalytique du butène-1.

Tableau 1

Métaux	Numéro atomique	$(+)_M$	Oxyde de Metal	M^+	ΔH (Kcal.mole^{-1})	S.Sp ($m^2.g^{-1}$)
Cr	24	$3d^5 4S^1$	Cr_2O_3	$3d^3 4S^o$	272,7	25,5
Zr	40	$4d^2 5S^2$	ZrO_2	$4d^o 5S^o$	261,5	25,3
V	23	$3d^3 4S^2$	V_2O_5	$3d^o 4S^o$	373	8,1
Ni	28	$3d^8 4S^2$	NiO	$3d^8 4S^o$	57,3	2,71
Mo	42	$4d^5 5S^1$	MoO_3	$4d^o 5S^o$	180,3	7,9

$(+)_M$ = Configuration des électrons phériphériques du métal

M^+ = Configuration électronique de l'ion intéressé

ΔH = Chaleur de formation de l'oxyde, (d'après LARSEN (30))

S.Sp = Surface spécifique de l'oxyde, (d'après GERMAIN (31))

D'après ces renseignements, nous avons envisagé de préparer un catalyseur à base d'oxyde de chrome, zirconium, vanadium et nickel ($^{++}$).

Il est à noter que nous avons fixé à 0,15 pourcent la teneur en oxyde de chrome (49,50) et à 0,001 pourcent celle de l'oxyde de nickel dans 100 g du catalyseur final.

La proportion de l'oxyde de zirconium et du pentoxyde de vanadium a été déterminée expérimentalement.

($^{++}$) Le catalyseur a été préparé par imprégnation sous pression réduite sur un support commercial. La technique de préparation et la composition du support sont donnés dans l'annexe.

2-1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA REACTION

2-1.1 Nature de l'activité du support sur la réaction

L'étude avec le support montre (taux de conversion, Z = 8 %) que celui-ci n'est pas inerte dans la réaction. Ceci peut être due à la présence de fer (51) et d'oxyde de sodium.

2-1.2 Détermination de la période d'induction du catalyseur

Le catalyseur préparé avec de l'oxyde de chrome seul conduit à un rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti, R = 30 %, avec de l'oxyde de zirconium, R = 24 % et avec du pentoxyde de vanadium R = 11 % tandis qu'avec le mélange de tous les oxydes dans les mêmes conditions qu'avec les oxydes seuls nous observons un rendement, R = 60 %. De plus, avec ce catalyseur nous n'avons pas observé de formation de butyronitrile. Il semble donc plus sélectif et plus actif pour la synthèse des monométhyl isothiazoles. Nous avons ensuite étudié le comportement de ca catalyseur au cours du temps et cherché des conditions qui favorisent l'orientation de la réaction vers les deux monométhyl isothiazoles.

Au début de la réaction, le catalyseur préparé a une période d'induction. Nous avons effectué une étude afin de déterminer la durée de cette période d'induction. Les résultats obtenus sont rendus par un graphique dans la figure 1. Ils montrent que la période de régime transitoire dure de 35 à 40 minutes. Nous avons ensuite étudié la réaction après avoir établi la stabilité de ce régime stationnaire.

2-1.3 Influence de la proportion de bioxyde de zirconium dans le catalyseur sur la réaction.

Les résultats obtenus pour différentes proportions d'oxyde de zirconium dans le catalyseur sont représentés graphiquement dans la figure 2. Ces résultats sont calculés par rapport au butène-1.

L'examen des résultats montre que la quantité d'oxyde de zirconium a une influence directe sur la réaction. Le rendement en monométhyl isothiazoles (courbe A) et la sélectivité (courbe B) augmentent avec la teneur en oxyde de zirconium. Après un maximum, ils diminuent pour des proportions élevées d'oxyde de zirconium ce qui montre que l'activité catalytique de cet oxyde est maximum pour

Figure 1

Détermination de la période d'induction du catalyseur.

Ordonnée- Taux de conversion du butène-1 en produits organiques (Z)

Abscisse- Durée de la réaction en minutes.

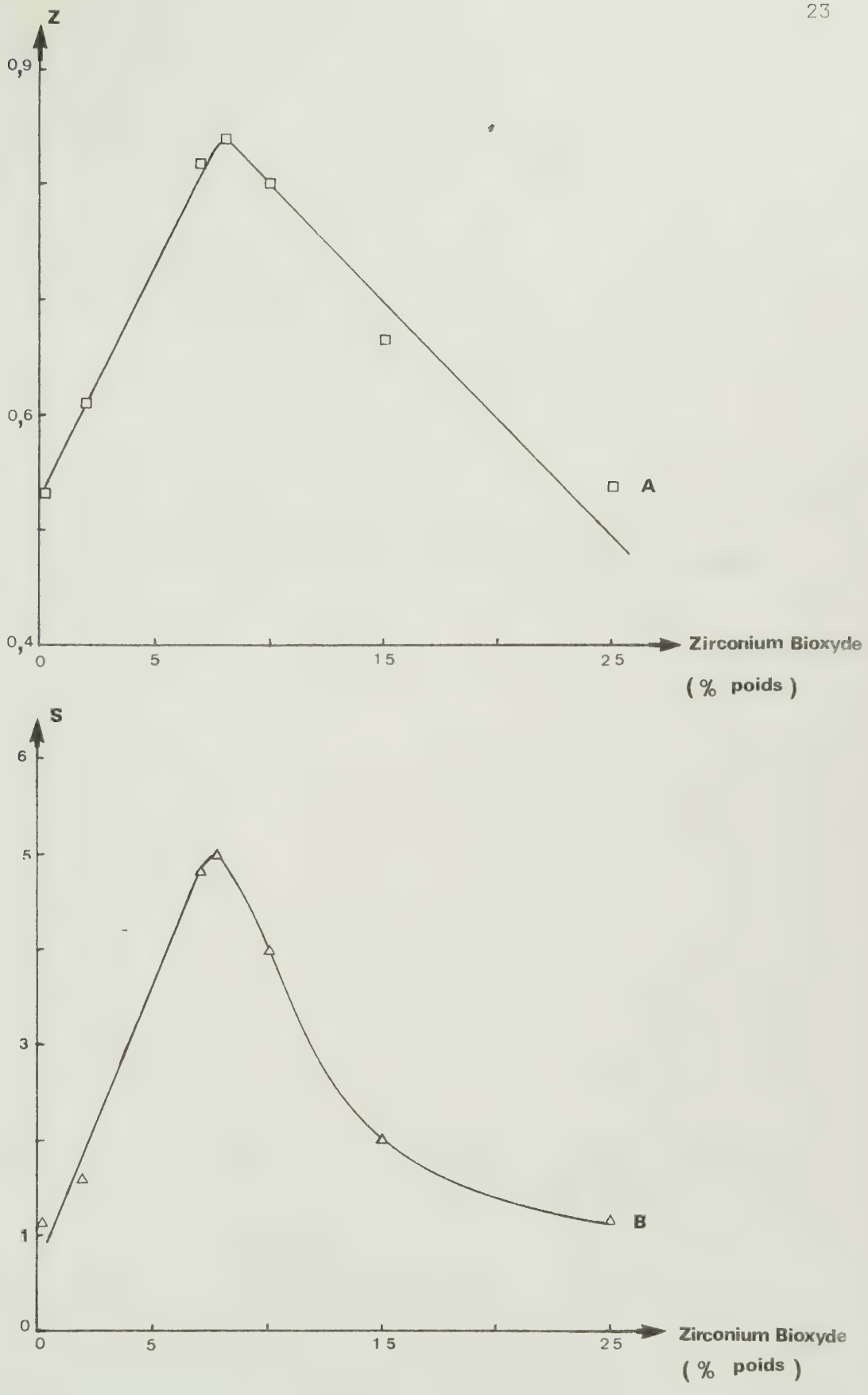


Figure 2

Influence de la proportion de Zirconium Bioxyde (% poids) dans le catalyseur sur :

(A) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (R)

(B) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (S)

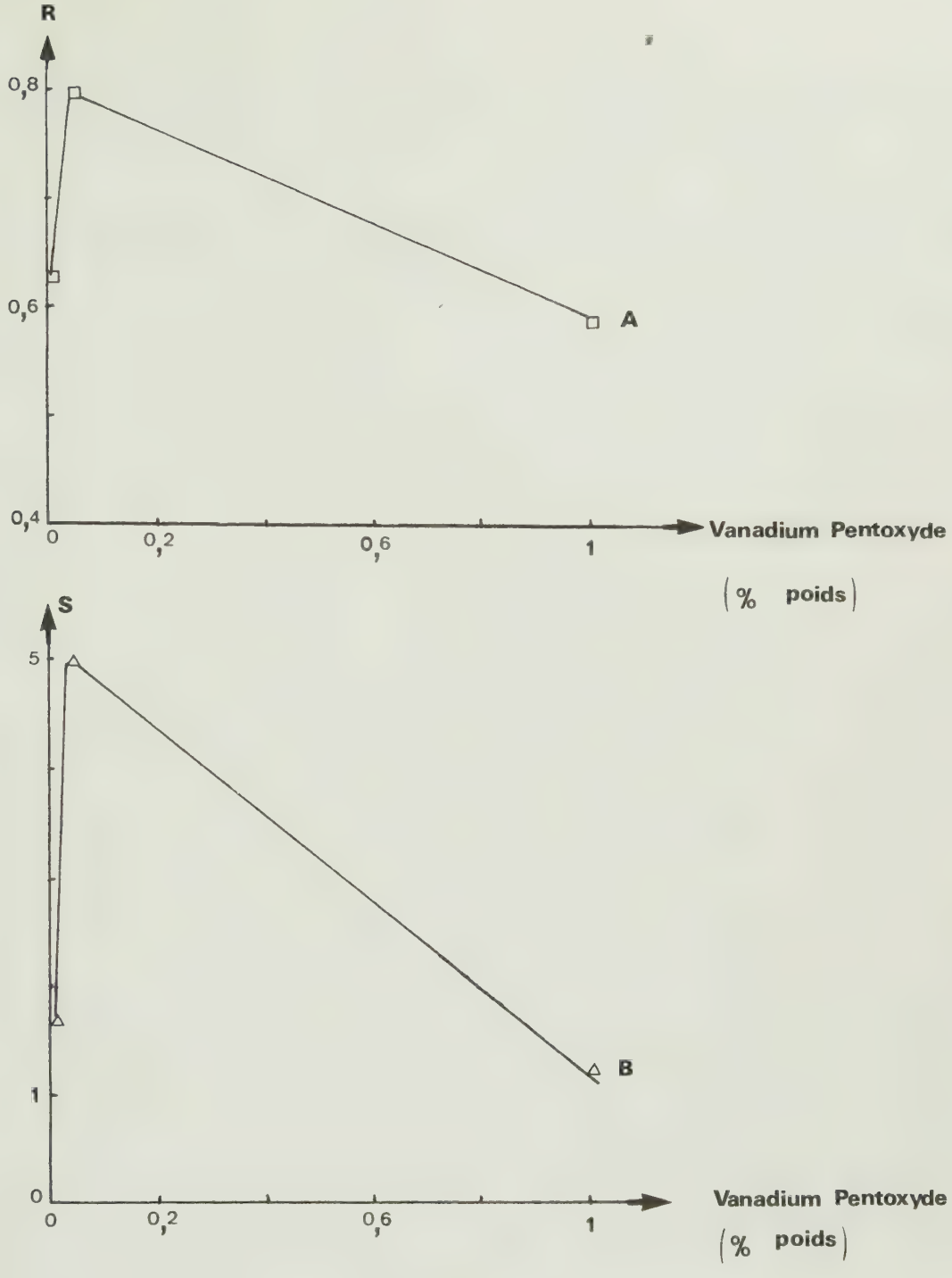


Figure 3

Influence de la proportion de Vanadium Pentoxyde (% poids) dans le catalyseur sur :

(A) Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (R)

(B) Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-1 converti (S).

certaines proportions bien définies.Le maximum observé correspond à 7,8 % d'oxyde de zirconium dans le catalyseur préparé.

2-1.4 Influence de la proportion de pentoxyde de vanadium dans le catalyseur sur la réaction.

Les résultats obtenus pour différentes proportions de pentoxyde de vanadium sont rendus par un graphique dans la figure 3.

L'analyse des résultats montre que l'activité catalytique augmente,passe par un maximum et ensuite diminue pour les proportions élevées de pentoxyde de vanadium.Le maximum observé correspond à 0,05 % de pentoxyde de vanadium dans le catalyseur préparé.

2-1.5 Influence du débit des trois réactifs gazeux sur la réaction

En déterminant la composition et la proportion de certains constituants du catalyseur nous avons entrepris une étude de l'influence du débit des trois réactifs gazeux afin de trouver un rapport entre eux permettant d'orienter la réaction vers la production des deux monométhyl isothiazoles.

Les résultats obtenus pendant cette étude des débits des trois réactifs sont rassemblés dans le tableau 3.Les rendements en monométhyl isothiazoles (R),en thiophène (R_1) et en isothiazole (R_2) observés pour différents débits sont représentés graphiquement par un diagramme triangulaire ABC dans la figure 4 qui permet de visualer l'influence relative des débits de réactifs sur l'orientation de la réaction vers la formation des deux monométhyl isothiazoles.Sur le graphique,le sens d'augmentation des débits du réactif gazeux est indiqué par une flèche qui exprime les résultats en fonction croissante du débit de chacun des réactifs gazeux.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

- l'augmentation du débit de butène-1 (autrement dit,la pression partielle du butène-1 dans le milieu réactionnel) oriente la réaction vers les deux monométhyl isothiazoles.

- le débit d'ammoniac n'a aucune influence sur la formation de l'isothiazole mais il empêche la formation de thiophène et donc contribue à l'orientation de la réaction vers la formation des deux monométhyl isothiazoles.

- l'anhydride sulfureux pour certains débits bien définis conduit la réaction vers les monométhyl isothiazoles.En dehors de ce domaine, il oriente la réaction vers le thiophène,produit secondaire.De plus, nous avons observé que pour les débits élevés,la température de la réaction augmente brusquement.

On peut donc constater que le domaine favorable du débit des réactifs gazeux pour la formation des monométhyl isothiazoles est celui pour lequel le débit d'anhydride sulfureux est inférieur à 0,07 mole.h^{-1}

Tableau 3

Réactifs	Mole/h	Z	R	R_1	R_2	S
Butène-1 ⟶	0,017	0,94	0,34	0,48	0,18	0,51
	0,051	0,78	0,55	0,40	0,05	1,22
	0,069	0,40	0,65	0,32	0,03	1,86
[Ammoniac=0,102 mole/h Anhydride sulfureux=0,091 mole/h]	0,103	0,18	0,70	0,27	0,03	2,36
	0,171	0,02	0,76	0,18	0,06	3,13
Ammoniac ⟶	0,091	0,22	0,43	0,52	0,05	0,75
	0,136	0,17	0,57	0,38	0,05	1,31
	0,181	0,11	0,62	0,31	0,07	1,64
[Butène-1=0,069 mole/h Anhydride sulfureux=0,091 mole/h]	0,308	0,05	0,65	0,30	0,05	1,88
	0,780	0,01	0,89	0,09	0,02	7,69
Anhydride sulfureux ⟶	0,046	0,11	0,57	0,37	0,06	1,35
	0,069	0,30	0,63	0,33	0,04	1,67
	0,091	0,40	0,60	0,32	0,08	1,47
[Butène-1=0,069 mole/h Ammoniac=0,102 mole/h]	0,114	0,43	0,49	0,45	0,06	0,96
	0,137	0,45	0,40	0,53	0,07	0,68

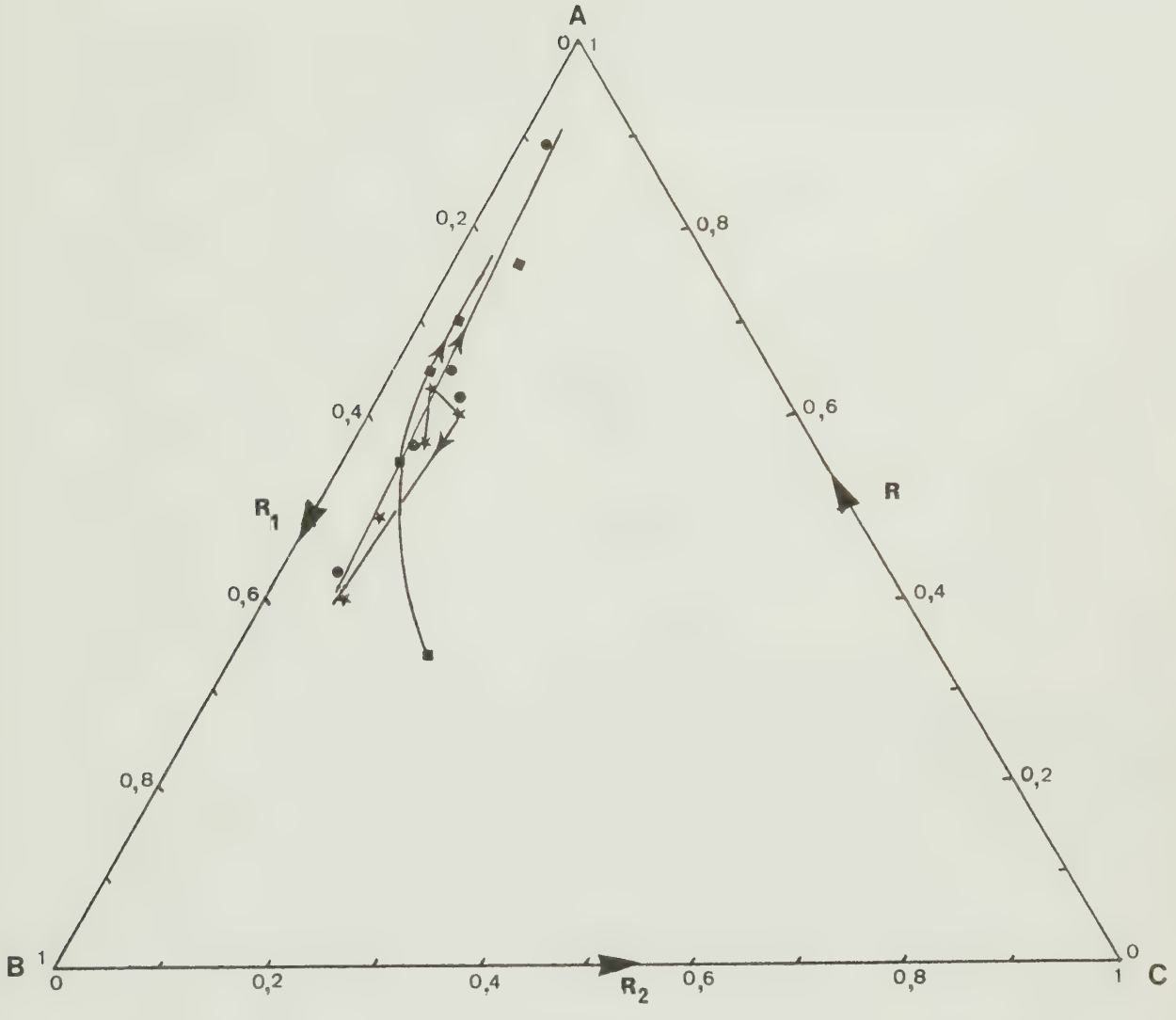


Figure 4

Influence de débit du butène-1 (■) , de l'ammoniac (●)
et de l'anhydride sulfureux (★) sur :

(CA) Rendement en Monométhyl Isothiazoles (R)
(AB) " " Thiophène (R_1)
(BC) " " Isothiazole (R_2)

2-1.6 Conclusion

Nous avons déterminé une composition centésimale du catalyseur choisi et des domaines de débits pour les réactifs qui permettent de conduire la réaction dans des conditions favorisant la synthèse des monométhyl isothiazoles.
Ces résultats sont :

Composition du catalyseur :

Bioxyde de zirconium	= 7,8	%
Sésquioxyde de chrome	= 0,15	%
Péntoxyde de vanadium	= 0,05	%
Oxyde de Nickel	= 0,001	%

Le reste est du support

Température	= 320°C
Pression (adoptée)	= 1 atmosphère
Diamètre moyen des grains du catalyseur	= 0,0189 cm

Dans ces conditions,avec 65 g de catalyseur,nous avons effectué la réaction pendant une heure en régime stable.Le domaine favorable de débit des trois réactifs gazeux que nous déterminons se situe autour des valeurs suivantes:

Butène-1	= 0,069 mole/h
Ammoniac	= 0,181 mole/h
Anhydride sulfureux	= 0,069 mole/h

Il faut remarquer que :
- dans tous les cas,soit par un changement de la composition du catalyseur,soit par un changement de la proportion relative des réactifs dans le milieu réactionnel,nous avons observé une répartition entre les deux monométhyl isothiazoles isomères de

$$\frac{\text{méthyl-3 isothiazole}}{\text{méthyl-5 isothiazole}} = \frac{3}{1}$$

- le rendement en monométhyl isothiazoles et la sélectivité sont nettement améliorés avec le nouveau catalyseur.
- les résultats observés sont nettement supérieurs à ceux décrits dans la littérature (4,6 - 8,11,13)(rendement en monométhyl isothiazoles = 8 à 60 %,sans indication sur la sélectivité).

2-2 PARTIE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE

2-2.1 Montage et mode opératoire

Le montage expérimental est représenté schématiquement dans la figure 5.

Le mode opératoire utilisé est le suivant:

Une charge connue de catalyseur de diamètre moyen défini est introduite dans le réacteur A de 56 cm de long dont le diamètre intérieur de la chambre de réaction est de 4,4 cm.Ce réacteur est muni d'une plaque de verre pyrex C de prorosité numéro zéro.Un thermocouple E (fer-constantan) est placé dans le logement B .Un courant d'azote équivalent à la somme des débits des trois réactifs gazeux utilisé par la suite est injecté dans le réacteur A .Ce dernier est chauffé à l'aide d'un four électrique A.D.A.M.E.L. D .Lorsque la température lue à l'aide du thermocouple E et du pyromètre G est bien stabilisée (quatre heures au minimum) on coupe le courant d'azote et on introduit rapidement les trois réactifs gazeux avec un débit connu.Les débits sont lus à l'aide des débitmètres F_1 , F_2 , F_3 et F_4 (Brooks Instruments,tube R-2.15 AA,bille de verre pyrex).La pression de la réaction est maintenue à 1 atmosphère controlée par les manomètres différentiels P_1 , P_2 ,P_3 et P_4.Les produits gazeux à la sortie du réacteur A sont condensés à l'aide d'un réfrigérant H et de deux pièges I_1 et I_2 . On recueille la fraction des produits lorsque toutes les conditions expérimentales sont bien établies et stabilisées.

On fait varier progressivement un paramètre en maintenant les autres constants.On détermine le taux de conversion,la sélectivité, ainsi que le rendement pour chaque variation de chacun des paramètres étudiés.

2-2.2 Analyse des produits de la réaction

2-2.2 (a) Analyse qualitative :

L'analyse des produits de la réaction a été effectuée principalement par chromatographie en phase gazeuse.Les analyses ont été réalisées avec un chromatographe F and M 700 à catharomètre.L'analyse directe des produits à la sortie du four est rendue extrêmement difficile pour diverses raisons :

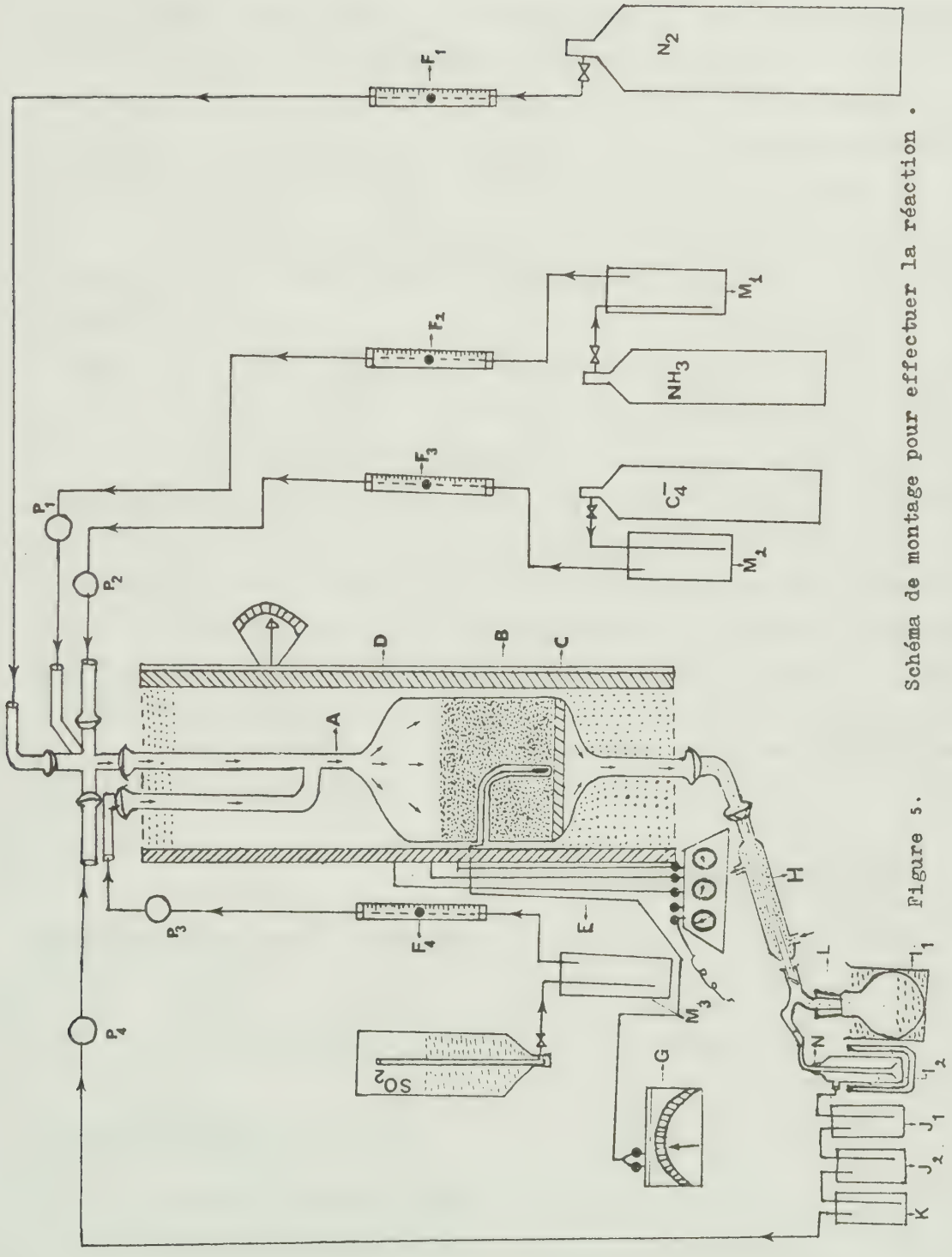


Figure 5. Schéma de montage pour effectuer la réaction .

i) Il se forme de l'eau et des produits minéraux et ceux-ci gênent considérablement l'analyse chromatographique.
ii) Les gaz résiduels (ammoniac et anhydride sulfureux) peuvent détériorer le matériel.

Nous avons donc tout d'abord séparé les produits organiques par extraction à l'éther;la couche éthérée est séchée sur carbonate de potassium.Puis on distille la phase éthérée sous pression réduite (100 mm de mercure) et on isole les produits recherchés.Nous avons fait des analyses avec les fractions ainsi recueillies.

Les analyses nous ont permis d'identifier:
- Les produits recherchés : le méthyl-3 isothiazole et le méthyl-5 isothiazole.
- Les sous produits : (i) le thiophène non substitué,(ii) l'isothiazole non substitué et (iii) le butyronitrile (trace)

Ayant ainsi été séparés,les deux monométhyl isothiazoles ont été caractérisés par leur propriétés physiques telles que l'indice de réfraction,point d'ébullition et les études spectrales suivantes : spectrométrie infra rouge,spectrométrie de masse,résonance magnétique nucléaire et les sous produits ont été identifiés par comparaison avec des produits purs de référence par chromatographie en phase gazeuse et par résonance magnétique nucléaire.

Les propriétés physiques observées pour les deux monométhyl isothiazoles sont données ci-dessous :

	d'après la littérature (4,13)	observé
Point d'ébullition (°C/mm Hg)		
méthyl-3 isothiazole	133/760	73/105
méthyl-5 isothiazole	143/760	80/105
Indice de réfraction (n_D^{20})		
méthyl-3 isothiazole	1,5209	1,5213
méthyl-5 isothiazole	1,5212	1,5214

2-2.2 (b) Etude spectrale des composés

Spectrométrie infra rouge

Les spectres infra rouge des deux monométhyl isothiazoles ont été enregistré sur un spectrographe infra rouge PERKIN-ELMER modèle 337. Les échantillons des produits ont été étudiés à l'état pur liquide entre deux lames en KBr à la température ambiante.

Les fréquences caractéristiques des bandes sont rapportés dans le tableau 1.Pour les interpréter de manière analytique,nous avons classé trois types de vibrations caractéristiques des composés isothiazoliques (11,52-54) : les liaisons C-H,le groupement méthyl et le noyau isothiazolique.

Fréquences caractéristiques :

Pour les liaisons C-H,on observe les bandes de vibration de valence ν (C-H) vers la région de 3105 - 3060 cm^{-1} et les vibrations de déformation hors du plan, δ (C-H) dans le domaine de 830-730 cm^{-1}.

Pour le groupement méthyl,on observe les bandes de vibration de valence (νa) vers 2990 - 2900 cm^{-1} et les bandes de déformation (δa) vers 1445-1420 cm^{-1}.

Les bandes d'absorption caractéristique du noyau isothiazolique (vibration de squelette dans le plan (ω) et oscillation de squelette hors du plan (π) sont attribués aux fréquences de 1750,1570,1320,720 et 680 cm^{-1}.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole ont été enregistré sur un appareil A.E.I.,type M.S.9 à double focalisation à une énergie de 12 et 70 ev.

Les spectres obtenus concordent avec ceux observés et décrits dans la littérature (11,55).

Le tableau 2 montre les intensités relatives par rapport au pic moléculaire.

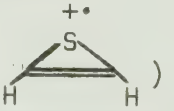
Les fragments m/e 73 ($H_3C - \dot{C} = \overset{+}{N} = S$) et m/e 58 () sont caractéristiques du méthyl-3 isothiazole alors que l'importance du fragment m/e 59 ($CH_3\ C\ \overset{+\bullet}{S}$) est significative du méthyl-5 isothiazole (11,55).

Tableau I

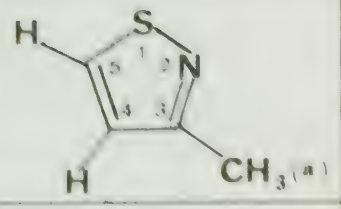
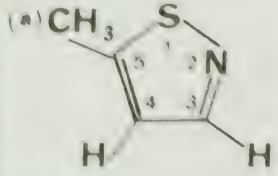
	νC_5H	νC_4H	νC_3H	ν_s	δC_3H	δC_4H	δC_5H	δ_s	ω	τ
	3108	3080	-	2990 2960 2925	-	830	820	1440 1430 1420	1760 1520 1330	672 630
	-	3070	3060	2940 2820 2150	900	865	-	1410	1510 1490 1310 1282	942 885

Tableau 2

M_3IT	m/e	99	98	74	73	72	71	60	59	58	57	54	53	46	45	44	42	39
	I(%)	100	11	2	14	31	11	2	9	28	11	4	4	3	8	4	5	6
M_5IT	m/e	99	98	73	72	71	69	60	59	58	57	53	45					
	I(%)	100	27	3	41	56	8	9	20	9	12	17	22					

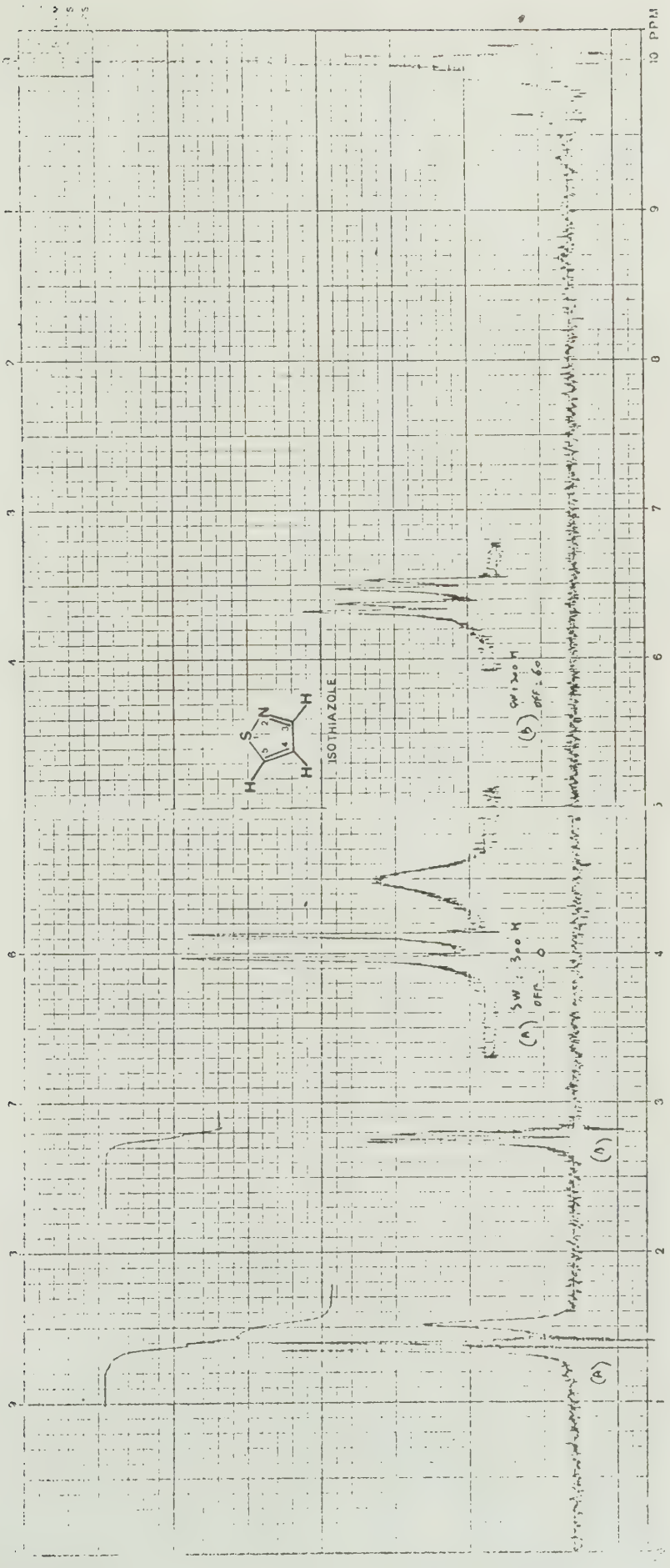
Spectrométrie de RMN

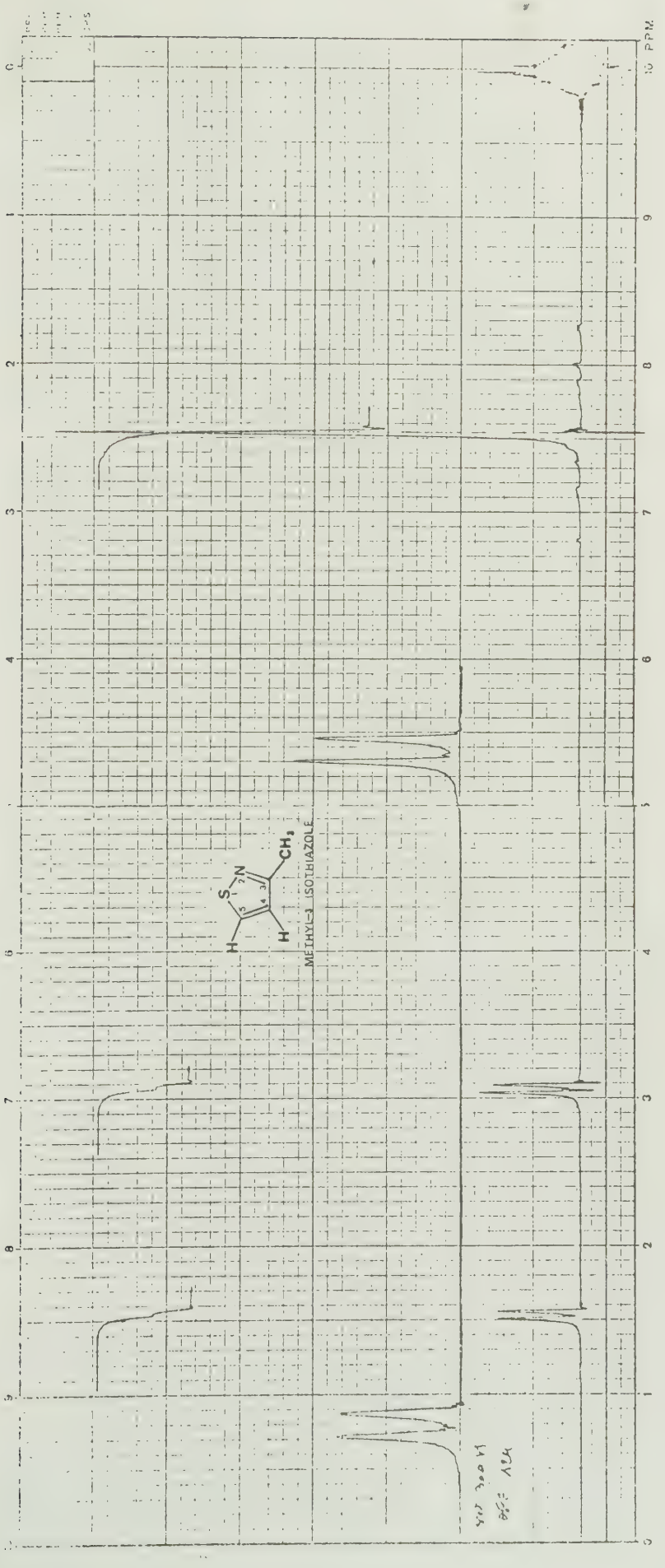
Les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 360 à 60 MHz.

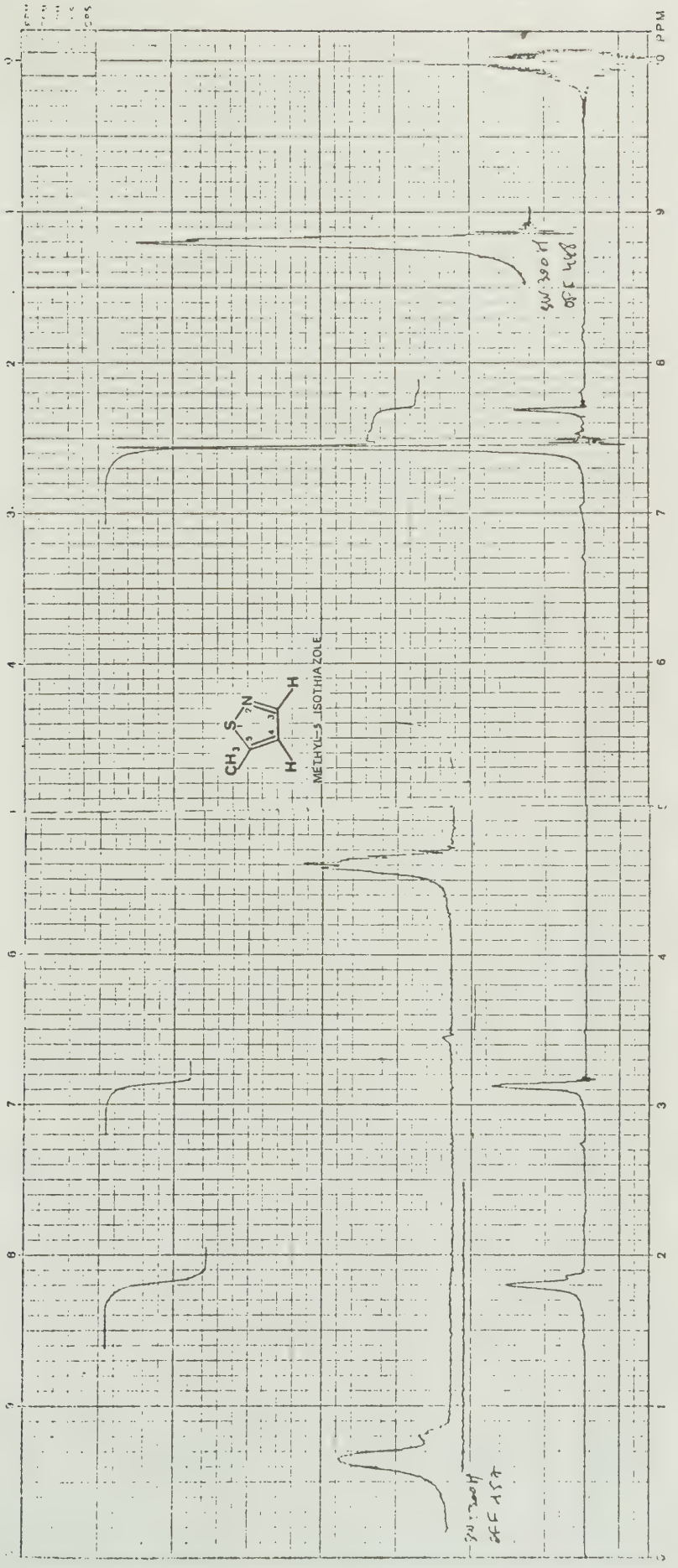
Les échantillons ont été analysés en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone avec le tétraméthylsilane comme référence interne.Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) et consignés dans le tableau 3.

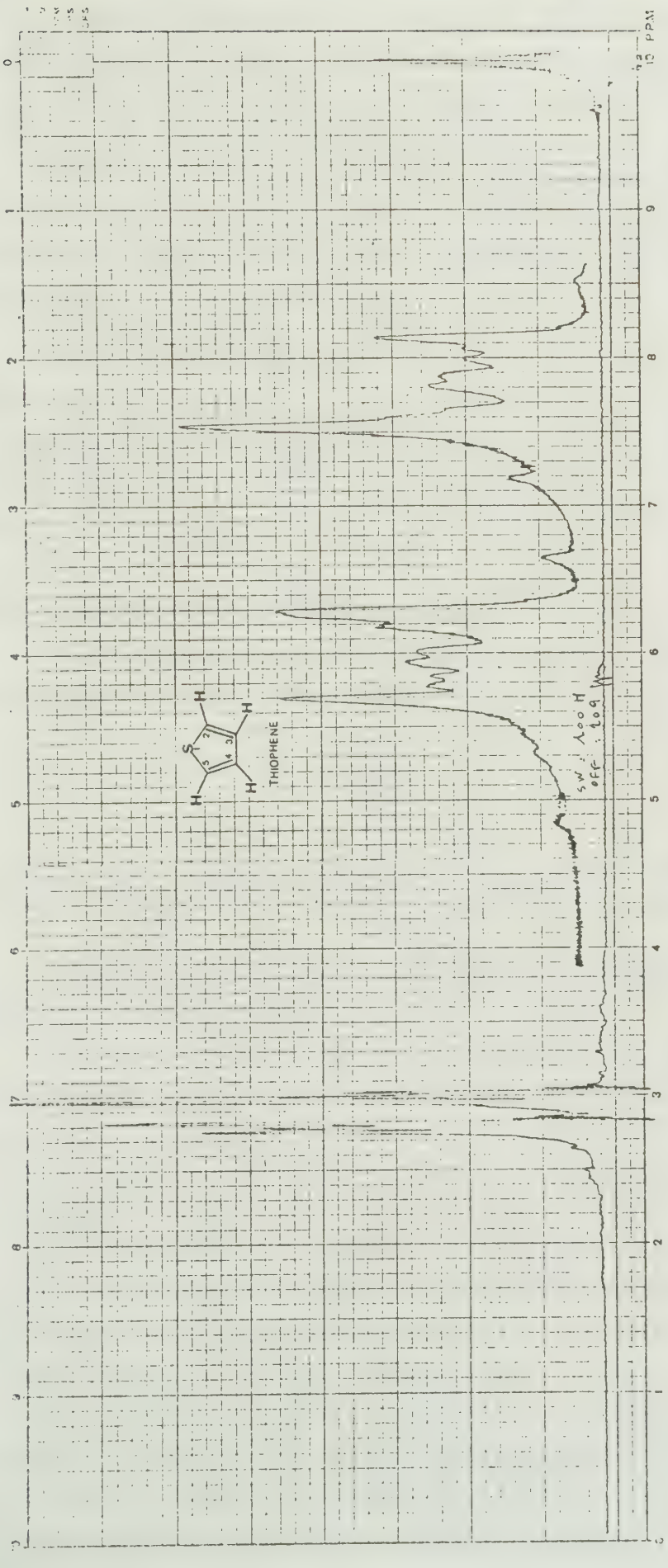
Les spectres des composés isothiazoliques sont parfaitement en accord avec ceux observés et décrits dans la littérature (56-58) et le spectre du thiophène non substitué est identique à celui décrit (59-62).

Les spectres enregistrés sont donnés pages 36 - 39.


ISOTHIAZOLE
(A) SW = 3200 H
OFF = 0
(B) SW = 1200 H
OFF = 600
(A)
(B)
10 PPM


10 PPM
METHYL-3 ISOTHIAZOLE
CH3
N
S
H
H


METHYL-5 ISOTHIAZOLE
CH3
S
N
H
H
0 PPM


THIOPHENE
SW 1,000 H
OFF 1,09
PPM

2-2.2 (c) Analyse quantitative

L'analyse quantitative du mélange a été faite uniquement par chromatographie en phase gazeuse.L'échantillon analysé lors de chaque réaction correspond à la fraction recueillie lorsque toutes les conditions étaient bien stabilisées.

Pour cette analyse,nous avons utilisé une colonne de 4,5 mètre de long,1/4 de pouce de diamètre remplie de chromosorb 'white' (Acide Washed),granulométrie 60/80 mesh imprégné avec 10 % de méthyl silicone (Union carbide,type Ω 98).

Les conditions d'analyse sont :

- Température du four 60°C
- Température de l'injecteur 130°C
- Température du détecteur 200°C
- Débit du gaz vecteur (H_2) 3,6 l/h

2-2.3 Expression du taux de conversion

Nous avons défini le taux de conversion Z du réactif B par l'expression suivante (page 7):

$$Z = \frac{nB_c}{nB_o}$$

où

nB_c = réactif B converti exprimé en concentration molaire

nB_o = réactif B mis en oeuvre exprimé en concentration molaire

Dans notre cas,B représente soit l'oléfine,soit l'ammoniac, soit l'anhydride sulfureux.

Nous avons calculé ce rapport à partir de la surface des pics du chromatogramme enregistré et du poids de produits obtenus après distillation de la fraction effluente.

Les surfaces de pics ont été mesurées à l'aide d'un intégrateur électronique (Intégrateur numérique,type LTT 4400).

Le calcul de la composition d'un mélange n'est valable que si tous les produits ont la même conductivité thermique.Nous avons alors corrigés les surfaces des pics par les facteurs de réponse thermique propre de chaque composé (63).

Les facteurs de réponse thermique ont été calculés en faisant plusieurs injections d'un mélange des composés purs et d'un produit étalon dont on connait le facteur de réponse thermique.Nous avons utilisé le toluène comme produit étalon.L'expression appliquée pour ce calcul est la suivante :

$$K_i = K_E \frac{A_E \cdot m_i}{A_i \cdot m_E}$$

où

K_i = facteur de réponse thermique du produit i

K_E = facteur de réponse thermique de l'étalon

A_i = surface de pic du produit i

A_E = surface de pic de l'étalon

m_i = masse en gramme du produit i

m_E = masse en gramme de l'étalon

Afin d'effectuer des mesures reproductibles,nous avons injecté la même quantité de mélange des produits de la réaction et chaque fois nous avons calculé la surface corrigée.La normalisation de ces valeurs corrigées des surfaces a donné le pourcentage en poids de chaque composé correspondant.Nous l'exprimons par la formule suivante :

$$S_{C_A} = S_A \cdot K_A$$

d'où

$$P_A = \frac{S_{CA}}{\Sigma S_{Ci}} \cdot 100$$

où

P_A = pourcentage en poids du composé A

S_A = surface du pic du composé A

K_A = facteur de réponse thermique de A

S_{C_A} = surface corrigée du composé A

ΣS_{Ci} = la somme des surfaces corrigées de tous les pics.

Enfin pour calculer le nombre de moles de chaque composé,nous avons utilisé l'expression suivante :

$$n_A = \frac{W \cdot P_A}{F_A}$$

où

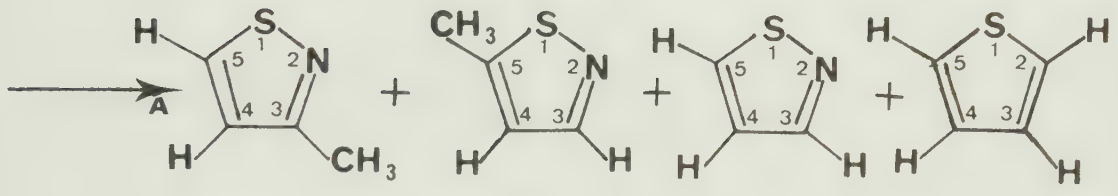
n_A = nombre de moles du composé A

F_A = poids moléculaire du composé A

W = poids du mélange de produits de la réaction recueilli après distillation exprimé en gramme.

Il faut noter que la réaction nous a donné les produits suivants :

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + NH_3 + SO_2 \xrightarrow[1\ \text{atmosphère}]{\text{catalyseur, } 320^\circ C} A$$



$$+ CH_3-CH_2-CH_2-CN + H_2O + H_2S + H_2NSO_2H + H_2NSO_2NH_4$$

Pour claculer le taux de conversion,la sélectivité et le rendement en produits organiques,nous n'avons pas tenu compte des produits minéraux.Nous avons fait uniquement le rapport des produits organiques.

Donc,l'expression finale pour le taux de conversion est la suivante :

$$Z = \frac{M_3IT + M_5IT + TP + IT + BN}{B_o}$$

où Z = taux de conversion du réactif B

B_o = réactif B mis en oeuvre exprimé en nombre de moles

M_3IT = méthyl-3 isothiazole trouvé exprimé en nombre de moles

M_5IT = méthyl-5 isothiazole " " " " " "

TP = thiophène " " " " " "

IT = isothiazole " " " " " "

BN = butyronitrile " " " " " "

2-2.4 Expression de la sélectivité

Nous avons défini la sélectivité S du produit A par rapport au réactif B par l'expression suivante (page 8):

$$S = \frac{n_A}{n_{Bc} - n_A}$$

où

n_A = produit A obtenu exprimé en nombre de moles

n_{B_c} = quantité du réactif B converti exprimé en nombre de moles

Le chromatogramme ayant servi à calculer le taux de conversion a été utilisé pour déterminer la sélectivité :

$$S = \frac{M_3IT + M_5IT}{TP + IT + BN}$$

2-2.5 Expression du rendement

Nous avons défini le rendement du produit A par rapport au réactif B par l'expression suivante (page 7):

$$R = \frac{n_A}{n_{B_c}}$$

où n_A et n_{B_c} sont exprimés en concentration molaires.

Dans notre cas,l'expression du rendement en monométhyl isothiazoles est la suivante :

$$R = \frac{M_3IT + M_5IT}{M_3IT + M_5IT + IT + TP + BN}$$

Nous avons également calculé les rendements en thiophène et en isothiazole.Nous les définissons par les expressions suivantes :

$$R_1 = \frac{TP}{M_3IT + M_5IT + TP + IT}$$

$$R_2 = \frac{IT}{M_3IT + M_5IT + TP + IT}$$

où R_1 = rendement en thiophène

R_2 = rendement en isothiazole

2-2.6 Produits minéraux

L'analyse précise des produits minéraux est rendue extrêmement difficile pour diverses raisons :

i) l'ammoniac réagit avec l'anhydride sulfureux à toute température (64).
ii) les produits se solidifient juste à la sortie du réacteur et gênent considérablement leur collection.
iii) ils se décomposent dans les conditions utilisées pour la réaction.

Néanmoins la littérature permet d'envisager les réactions suivantes (64) :

$$NH_3 + SO_2 \longrightarrow H_2N\,SO_2H$$
(excès)

$$NH_3 + SO_2 \longrightarrow H_2N\,SO_2NH_4$$
(excès)

2-2.7 Granulation du catalyseur

Le catalyseur a été broyé pendant trois minutes à l'aide d'un broyeur.On a tamisé les grains 3 à 4 fois à l'aide de tamis AFNOR NFX 11 - 501 pendant 15 minutes jusqu'à ce que 99 pourcents des grains soient retenus dans le tamis convenable,on a pris cet échantillon de catalyseur pour effectuer la réaction.

2-2.8 Expression du diamètre moyen des particules du catalyseur

Le diamètre moyen des particules a été calculé à partir de l'expression :

$$D_p = \sum_{m=1}^{n} \frac{d_m}{x_m}$$

où D_p = diamètre moyen des particules d'une distribution définie exprimé en cm

d_m = diamètre géométrique d'une particule prise dans un échantillon de distribution correspondante

x_m = nombre de particules pris dans un échantillon de distribution correspondante

Le diamètre géométrique a été calculé en photographiant les particules sur un microscope optique par la méthode décrite dans la littérature (65).

La gamme des particules utilisée et le diamètre moyen calculé de chaque distribution des particules sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Distribution des particules (cm)	D_p (cm)
0,0250 - 0,0197	0,0230
0,0197 - 0,0160	0,0189
0,0160 - 0,0128	0,0145
0,0128 - 0,0100	0,0113
0,0100 - 0,0060	0,0080

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES ETAPES REACTIONNELLES

SOMMAIRE

		Pages
	Introduction	48
3-1	Caractérisation des étapes réactionnelles dans l'aminosulfoxydation catalytique du butène-1	53
3-1.1 (a)	Corrélation de la conversion du butène-1 en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles	54
3-1.1 (b)	Vérification de la nature des réactions conduisant au thiophène et à l'isothiazole	56
3-1.1 (c)	Déméthylation des monométhyl isothiazoles en isothiazole	57
3-1.2	Corrélation de la conversion de l'anhydride sulfureux en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles	59
3-1.3	Corrélation de la conversion de l'ammoniac en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles	62
3-2	Conclusion	64

— 0 —

INTRODUCTION

Dans le procédé de l'aminosulfoxydation catalytique des butènes linéaires, il devient utile d'étudier les schémas réactionnels. Dans un tel processus complexe, l'utilisation de la cinétique chimique classique pour prévoir la transformation chimique est extrêmement difficile (66). Pour aborder le problème, on peut utiliser une méthode approchée selon laquelle un processus chimique peut être représenté graphiquement par un diagramme triangulaire comme un système pseudoternaire , dont le produit de départ A, le produit recherché B et le produit secondaire C sont les constituants. Les produits B et C peuvent être obtenus à partir de A soit par des réactions consécutives, soit par des réactions parallèles.

Dans l'hypothèse où les réactions sont consécutives et du premier ordre, les équations de vitesse conduisent au système suivant :

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

$t = 0$	p_o	o	o
$t = t$	p_o	q	r

$$p = p_o \; e^{-K_1 t}$$

$$q = p_o \; \frac{K_1}{K_1 - K_2} \; (e^{-K_2 t} - e^{-K_1 t})$$

$$r = p_o \; \left(1 + \frac{K_2 \, e^{-K_1 t} - K_1 \, e^{-K_2 t})}{K_1 - K_2} \right.$$

avec $p_o - p = q + r$

En posant $\frac{K_1}{K_2} = s$ et les conversions de A en B, $\frac{q}{p_o} = y$ et en C, $\frac{r}{p_o} = x$, le système ci-dessus conduit à l'expression suivante :

$$y + s(x - 1) = s(x + y - 1)^{1/s} \qquad (1)$$

et dans le cas où s = 1

$$y = (y + x - 1)\ln (y + x - 1) \qquad (2)$$

Pour différentes valeurs de s, on obtient les courbes y = f(x) suivantes :

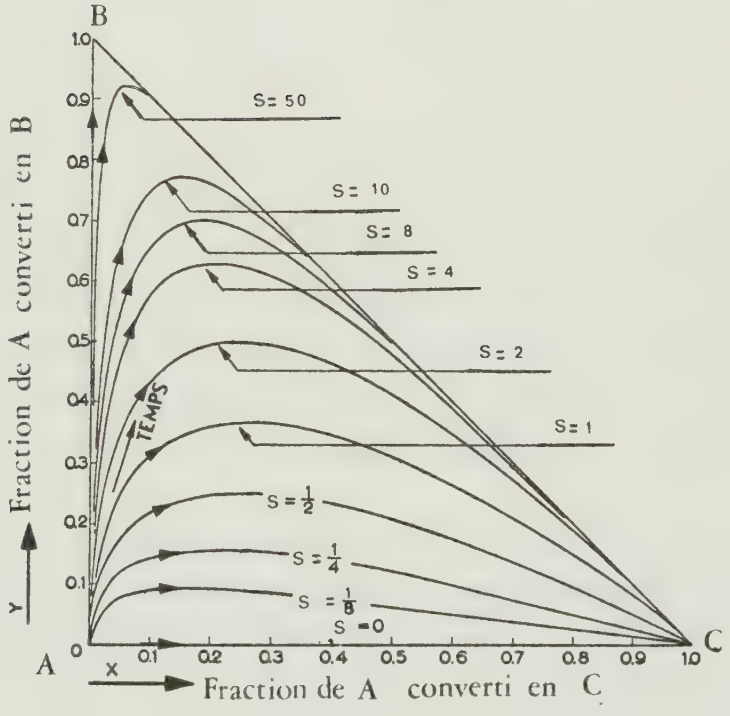
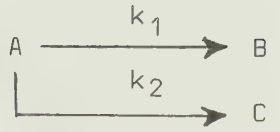


Figure 1

Marche de réaction pour les réactions consécutives et de premier ordre. Schéma de réaction: $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$



Pour des réactions parallèles, du premier ordre et avec les mêmes notations que précédemment on obtient :

$$y = sx \qquad (3)$$

Cette réaction linéaire n'est cependant pas vérifiée pour les taux de conversion élevés.

Dans la recherche d'un modèle de schéma réactionnel, les résultats expérimentaux peuvent être représentés par des corrélations empiriques. Les courbes précédentes peuvent être assimilées à des hyperboles de type :

$$y = \frac{x(1 - x)}{a + bx} \qquad (4)$$

où a et b sont des paramètres qui dépendent à la fois du processus chimique et des conditions expérimentales. Lorsque ces conditions donnent des résultats convenables, on peut dire que : si le paramètre b est positif et si le maximum de l'hyperbole se situe entre x = 0 et x = 0,50, on a une grande probabilité de schéma selon des réactions consécutives; si le paramètre b est négatif et si le maximum de l'hyperbole se trouve entre x = 0,50 et x = 1, les réactions peuvent être parallèles.

Lorsque la variation de l'une des variables entraine la modification d'une autre variable (par exemple, un accroissement du débit peut provoquer une augmentation de la température lors d'une réaction), il peut être utile d'introduire un troisième paramètre c tel que :

$$y = \frac{x(1 - x)}{a + bx + cx^2} \qquad (5)$$

Il est à noter qu'on utilise généralement la partie de l'hyperbole située dans les limites du diagramme triangulaire ABC (Figure 2).

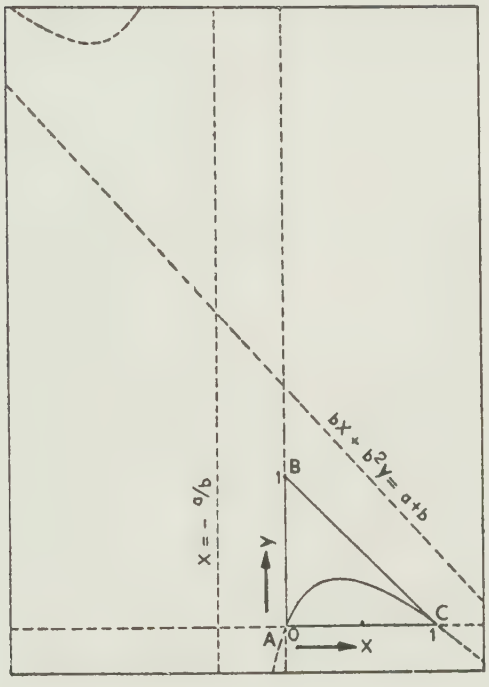


Figure 2. Représentation graphique de l'hyperbole

$$y = \frac{x(1 - x)}{a + bx} \quad (a = 0.4, b = 0.9)$$

avec ses asymptotes.

y = fraction de A converti en B

x = fraction de A converti en C.

WEBER (67) et WATERMAN (68) ont montré que la grande souplesse de l'équation 4 permettait la prévision de réactions complexes,et de rendre compte d'un nombre important de processus industriels.

Nous avons alors retenu cette méthode graphique afin de caractériser les étapes réactionnelles dans l'aminosulfoxydation catalytique du butène-1.

3-1 CARACTERISATION DES ETAPES REACTIONNELLES DANS L'AMINO-SULFOXYDATION CATALYTIQUE DU BUTENE-1

L'utilisation des modèles décrits ci-dessus n'est valable que pour trois groupes de produits, nous avons donc calculé la conversion des réactifs en produits recherchés et en produits secondaires de la réaction. Nous exprimons ces facteurs par les expressions suivantes :

$$y = \frac{M_3IT + M_5IT}{B_o}$$

$$x = \frac{IT + TP}{B_o}$$

où

M_3 IT = Méthyl-3 isothiazole en concentration molaire

M_5 IT = Méthyl-5 isothiazole " " "

T P = Thiophène " " "

I T = Isothiazole " " "

y = Fraction molaire de réactif B converti en monométhyl isothiazoles

x = " " " " B " en Isothiazole et en thiophène.

B_o = soit le butène-1, soit l'ammoniac, soit l'anhydride sulfureux mis en œuvre.

Le calcul des paramètres a, b et c du modèle est effectué sur ordinateur IBM 1130, le programme utilisé étant "le programme de régression non linéaire ". Les données sont les valeurs de y et de x calculées à partir de nos expériences antérieures. Une fois que a, b et c sont déterminés, l'ordinateur recalcule y à partir des valeurs de a, b, c et de x déterminés par l'expérience.

3-1.1 (a) Corrélation de la conversion du butène-1 en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles.

Les résultats obtenus pour cette étude sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Détermination des paramètres a, b ; modèle appliqué : $y = \frac{x(1-x)}{a + b\,x}$			
x max. (calculé)	Paramètre	Valeur	Signification
0,38	a	0,38	* * *
	b	0,46	* * *

$x_{expt.}$	$y_{expt.}$	$y_{calculé}$
0,647	0,329	0,334
0,346	0,423	0,415
0,140	0,261	0,268
0,053	0,125	0,123
0,005	0,014	0,013

La courbe $y = f(x)$ est représentée par un graphique (figure 3) qui permet de montrer l'allure de l'hyperbole dans le triangle ABC.

L'examen des résultats fait ressortir les points suivants :

- Les valeurs calculées de y sont très proches des valeurs expérimentales (écart type $<0,5\ \%$) , mettant en évidence la validité des expériences et la reproductibilité des résultats expérimentaux.
- Le paramètre b est positif.
- Le maximum de l'hyperbole se situe entre $x = 0$ et $x = 0,50$.

Cela nous permet d'envisager que la conversion du butène-1 en monométhyl isothiazoles s'effectue par une séquence de réactions consécutives.

Nota : *** La valeur calculée des paramètres et de y sont très hautement significatives.

** La valeur calculée des paramètres et de y sont hautement significatives.

* La valeur calculée des paramètres et de y sont significatives.

$x_{expt.}$ = Valeur expérimentale de x . $y_{expt.}$ = Valeur expérimentale de y.

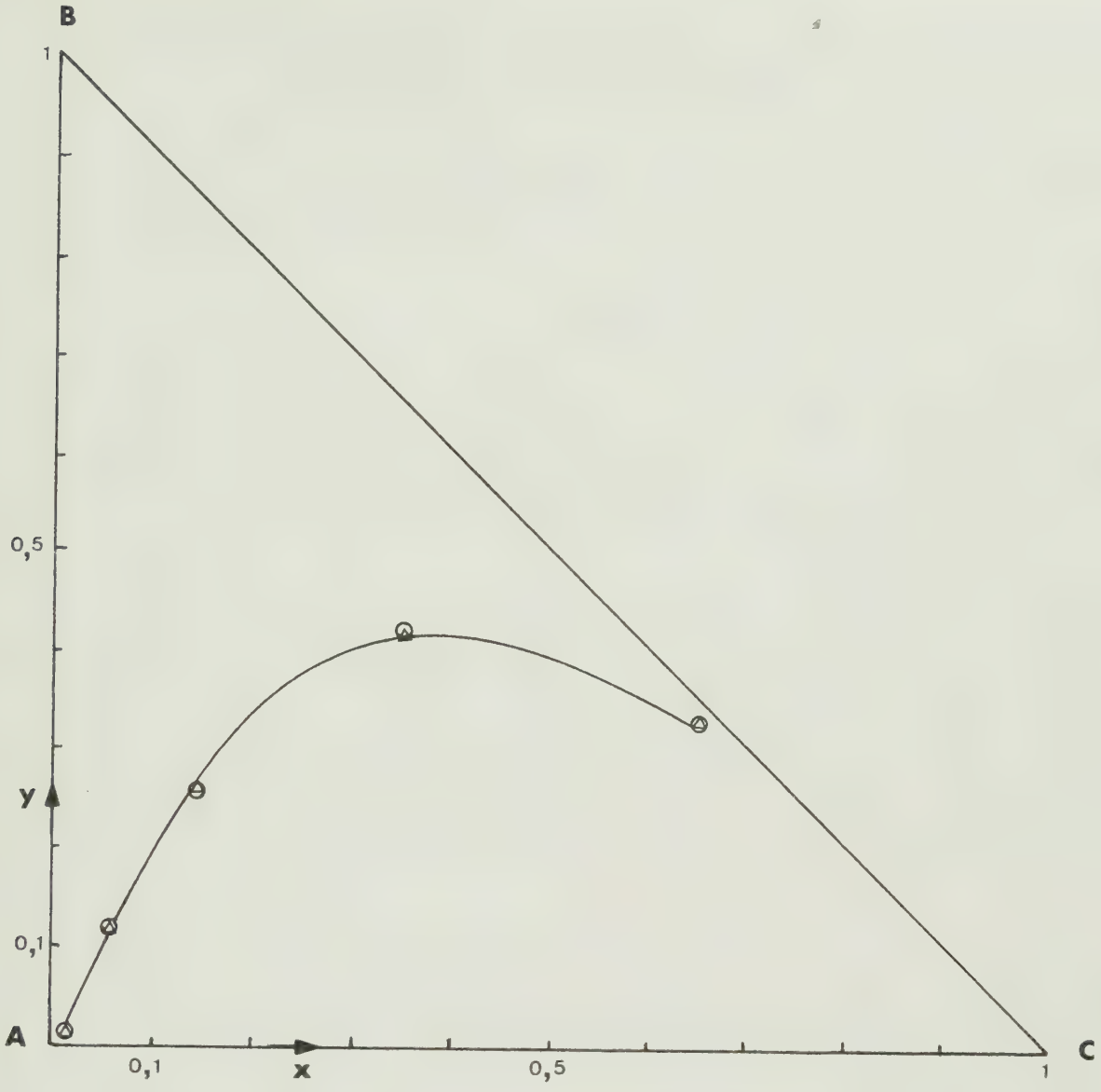


Figure 3

Corrélation de la conversion du butène-1 en produits organiques par l'hyperbole :

$$y = \frac{x(1 - x)}{a + bx}$$

a = 0,38 ; b = 0,46 ; $x_{max.}$ (calculé) = 0,38

y = Fraction du butène-1 converti en monométhyl isothiazoles

x = Fraction du butène-1 converti en produits secondaires

○ Points expérimentaux

△ " calculés

3-1.1 (b) Vérification de la nature des réactions conduisant au thiophène et à l'isothiazole.

Pour effectuer cette étude, nous avons calculé le taux de conversion du butène-1 en isothiazole et en thiophène. Nous présentons des résultats dans le tableau 2.

Tableau 2

Détermination des paramètres a et b ; modèle appliqué : $y = \frac{x(1-x)}{a+b\,x}$			
y = Fraction du butène-1 converti en isothiazole x = " " " " " thiophène			
$x_{max.}$ (calculé)	Paramètre	Valeur	Signification
0,57	a	13,57	* *
	b	-25,86	* *

$x_{expt.}$	$y_{expt.}$	$y_{calculé}$
0,470	0,176	0,176
0,307	0,038	0,038
0,130	0,010	0,011
0,048	0,005	0,004
0,003	0,001	0,002

Une analyse des résultats montre que le paramètre b est négatif et le maximum de l'hyperbole a lieu entre x = 0,50 et x = 1 ; donc l'isothiazole et le thiophène sont produits par deux réactions parallèles à partir du butène-1.

3-1.1 (c) Déméthylation des monométhyl isothiazoles en isothiazole.

Le fait que le thiophène et l'isothiazole sont produits par deux réactions parallèles, permet de penser que l'isothiazole est formé à partir des monométhyl isothiazoles. Les résultats obtenus en introduisant les deux monométhyl isothiazoles purs sur le catalyseur dans les conditions de la réaction originale sont résumés dans le tableau 3. La seule réaction qui nous a conduit à l'isothiazole non substitué est la réaction des monométhyl isothiazoles sur le catalyseur en présence d'anhydride sulfureux avec des traces de vapeur d'eau. Ce résultat montre le caractère néfaste d'un excès d'anhydride sulfureux dans le milieu réactionnel. On observe également que le méthyl-5 isothiazole se déméthyle plus rapidement que le méthyl-3 isothiazole.

Tableau 3

Conditions Expérimentales :	D_{MIT} (liquide pur) : 2,2 x 10^{-5} mole/heure Gaz vecteur (N_2) : 0,067 mole/heure						
Réactifs				Produits observés			
Mélange de MIT : M_3IT(%)	M_5IT (%)	SO_2 m./h.	H_2O (vapeur)	M_3IT(%)	M_5IT(%)	IT (%)	TP (%)
74,0	26,0	0,069	trace	68,8	20,3	10,9	-
74,0	26,0	-	trace	73,0	22,0	-	-
74,0	26,0	0,069	-	73,0	25,0	-	-

D_{MIT} = Débit de monométhyl isothiazoles

M_3 IT = Méthyl-3 isothiazole

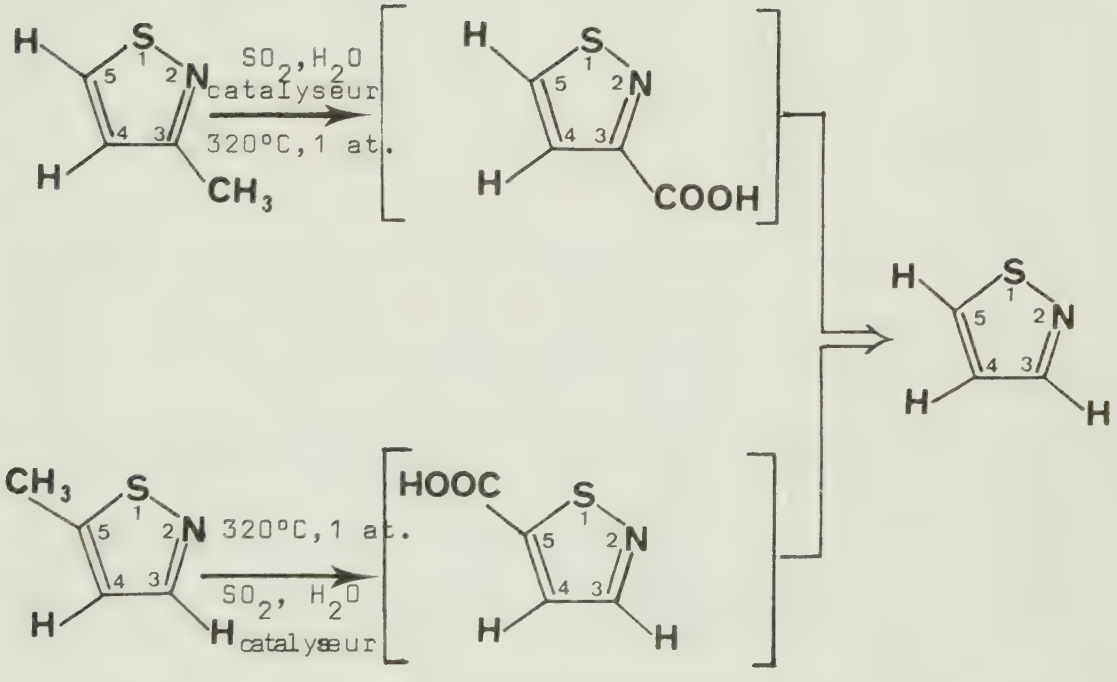
M_5 IT = Méthyl-5 isothiazole

IT = Isothiazole

TP = Thiophène.

Cette étude nous permet d'établir que l'isothiazole est formé à partir du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole.

Ceci pourrait s'expliquer par une oxydation des monométhyl isothiazoles en acides carboxyliques correspondants telle que la décrivent HUBENETT (4) et HOFMANN (12). Les acides formés sont très instables dans les conditions de la réaction et sont décarboxylés en isothiazole :



3-1.2 Corrélation de la conversion de l'anhydride sulfureux en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4. La courbe $y = f(x)$ est représenté par un graphique (dans la figure 4).

Tableau 4

Détermination des paramètres a, b, c ; modèle appliqué : $y = \frac{x(1-x)}{a+bx+cx^2}$

x = Fraction d'anhydride sulfureux converti en produits organiques secondaires.

y = " " " " " produits recherchés.

$x_{max.}$	Paramètre	Valeur	Signification
0,18	a	0,86	* *
	b	-5,48	* *
	c	23,72	* *

$x_{expt.}$	$y_{expt.}$	$y_{calculé}$
0,046	0,067	0,071
0,113	0,188	0,186
0,165	0,231	0,230
0,219	0,211	0,216
0,270	0,182	0,178

Le fait que le paramètre b est négatif pourrait permettre de conclure que les produits sont formés à partir de l'anhydride sulfureux par des réactions parallèles, mais le maximum de l'hyperbole se situe à $x = 0,18$ au lieu de se trouver entre $x = 0,50$ et 1.

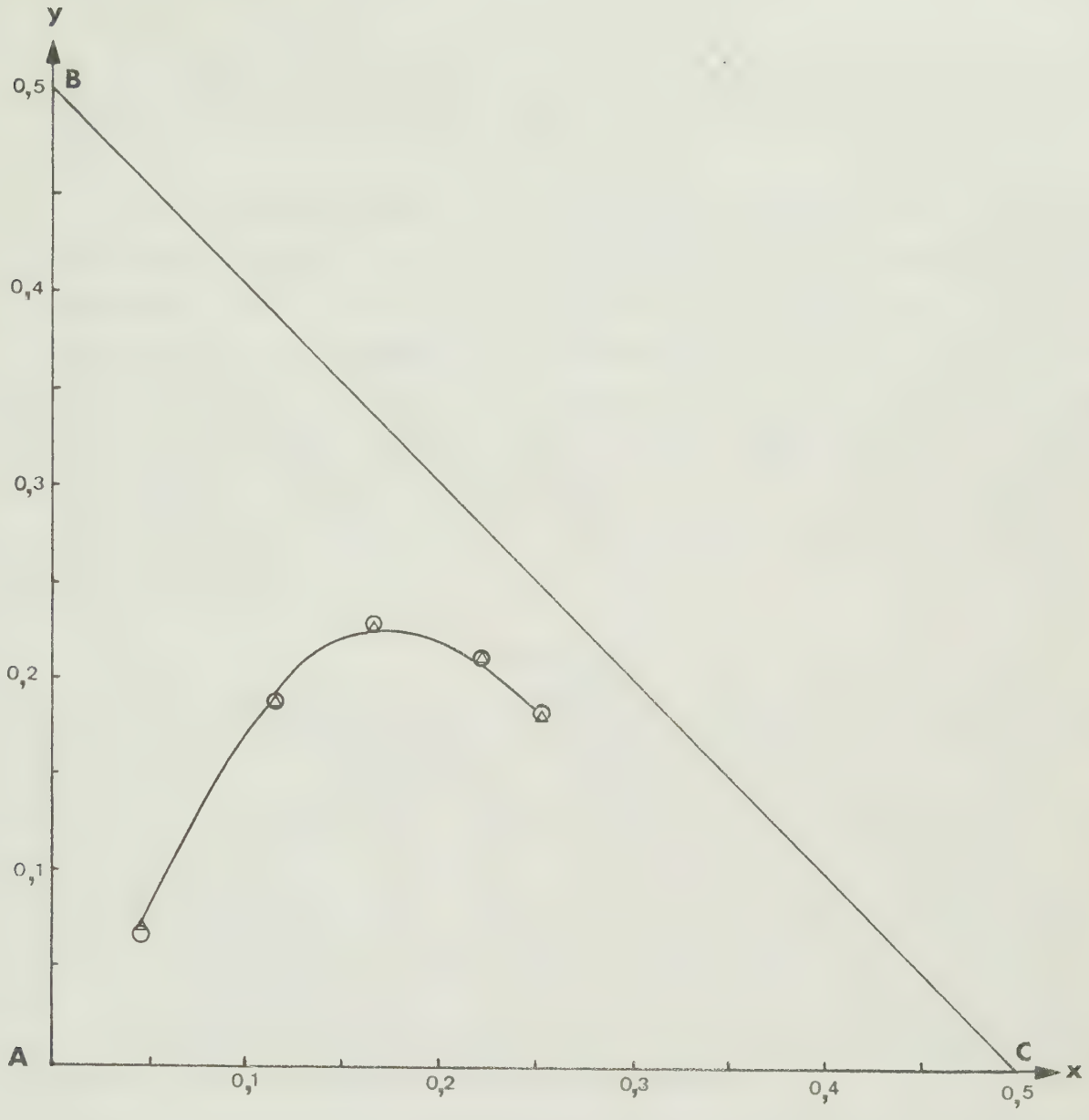


Figure 4

Corrélation de la conversion de l'anhydride sulfureux en produits organiques par l'hyperbole

$$y = \frac{x\ (\ 1 - x\ )}{a + bx + cx^2}$$

a = 0,86 ; b = - 5,48 ; c = 23,72

$x_{max.}$ (calculé) = 0,18

y = Fraction d'anhydride sulfureux converti en monométhyl isothiazoles

x = Fraction d'anhydride sulfureux converti en produits secondaires

○ Points expérimentaux

△ " calculés.

On sait que lorsqu'il y a changement de deux paramètres, une interaction entre ces deux paramètres (69) entraîne des confusions.

Dans le cas particulier, l'augmentation du débit d'anhydride sulfureux provoque une forte augmentation de la température de la réaction. Cette élévation de la température modifie les conditions opératoires de la réaction. L'anomalie($x = 0,18$) peut-être dûe aux erreurs expérimentales et analytiques par suite de la natrue fortement exothermique de la réaction. Nous avons pourtant contrôlé la réaction en absence d'ammoniac. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5. On constate que le thiophène est produit d'une manière très sélective.

Tableau 5

Butène-1 m./h.	Anhydride sulfureux m./h.	Thiophène (% mole)	Produits minéraux	z
0,103	0,091	94,0	H_2O	0,15

Cette étude confirme l'hypothèse de concurrence des réactions par des voies consécutives ou parallèles.

- Une réaction entre l'oléfine, l'ammoniac et l'anhydride sulfureux donnant les deux monométhyl isothiazoles.
- Une seconde réaction entre l'oléfine et l'anhydride sulfureux donnant le thiophène.
- Une réaction de déméthylation des monométhyl isothiazoles conduisant à l'isothiazole.

3-1.3 Corrélation de la conversion de l'ammoniac en produits organiques par méthode graphique et caractérisation des étapes réactionnelles.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 6. La courbe $y = f(x)$ est représentée graphiquement dans la figure 5.

Tableau 6

Détermination des paramètres a et b ; modèle appliqué : $y = \frac{x(1-x)}{a + b\,x}$

x_{max} (calculé)	Paramètre	Valeur	Signification
0,31	a	0,43	* * *
	b	2,05	* *

$x_{expt.}$	$y_{expt.}$	$y_{calculé}$
0,264	0,198	0,199
0,110	0,154	0,149
0,061	0,099	0,103
0,026	0,049	0,052
0,002	0,013	0,005

L'analyse des résultats montre que les valeurs de y calculées sont très proches des valeurs expérimentales avec toutefois de petits écarts pour les faibles valeurs de y. La paramètre b est positif et le maximum de l'hyperbole se situe entre $x = 0$ et $x = 0,50$ ce qui nous permet d'envisager que l'ammoniac intervient dans des réactions consécutives.

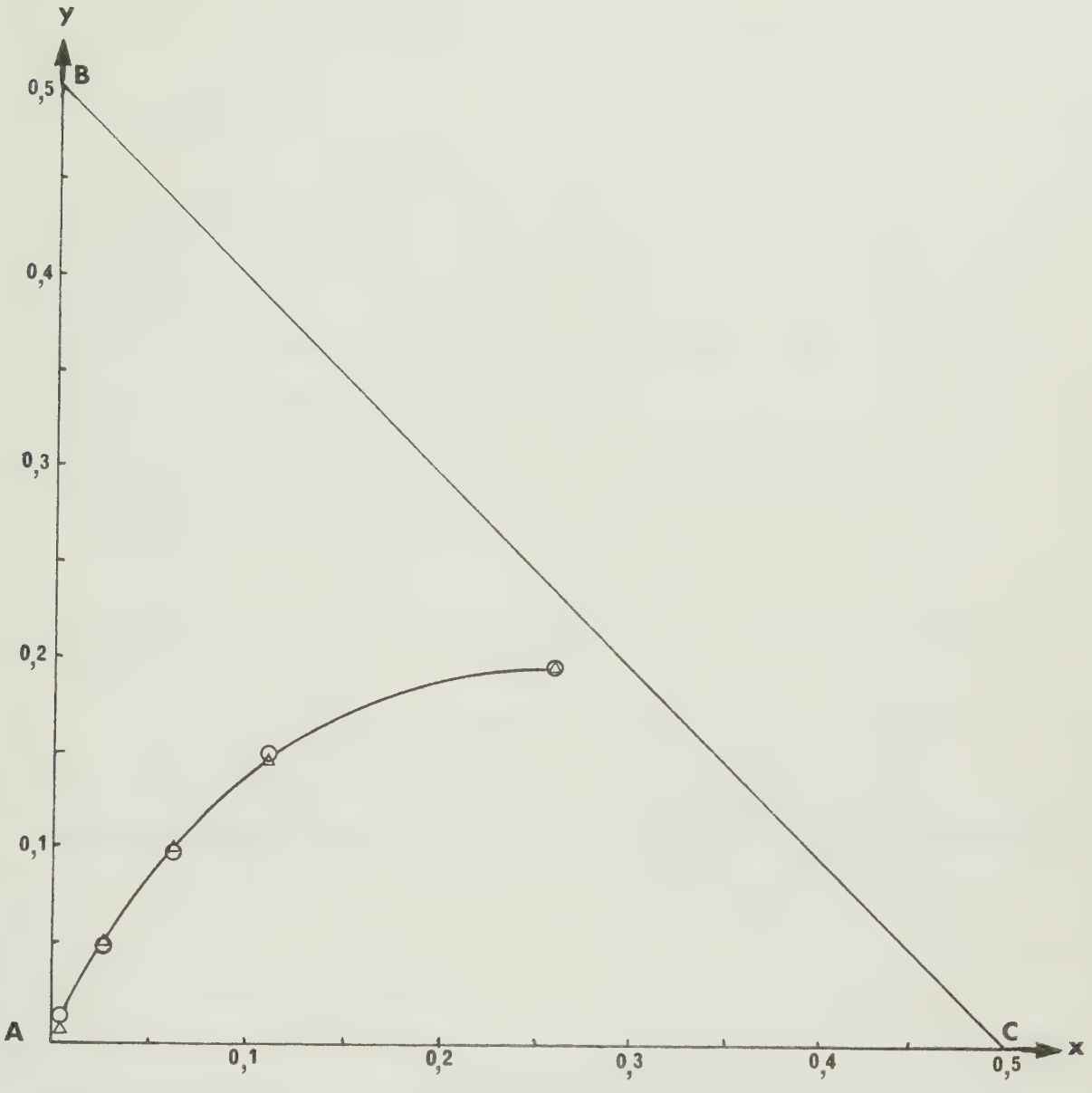


Figure 5

Corrélation de la conversion de l'ammoniac en produits organiques par l'hyperbole :

$$y = \frac{x\,(1 - x)}{a + b\,x}$$

a = 0,43 ; b = 2,05 ; $x_{max.}$ (calculé) = 0,31

y = monométhyl isothiazoles

x = produits secondaires

○ Points expérimentaux

△ " calculés

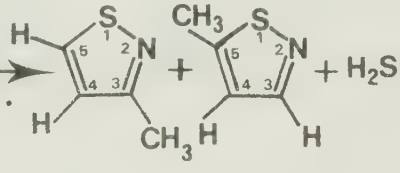
3-2 Conclusion.

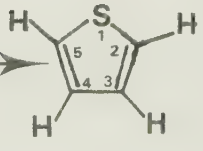
Bien que l'étude des séquences réactionnells en catalyse hétérogène soit difficile, l'application de la technique d'exploitation des résultats de WATERMAN (66) s'est révélée très utile. Elle nous a permis de postuler quelques schémas de réactions de formation des produits et en conséquence de dégager les points suivants :

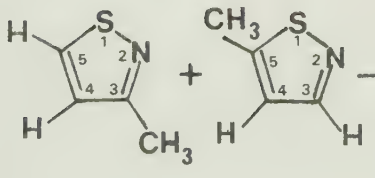
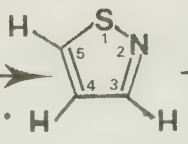
- Les monométhyl isothiazoles et l'isothiazole sont formés dans des réactions consécutives à partir du butène-1, de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux.

- Le thiophène est formé par une réaction parallèle à partir du butène-1 et de l'anhydride sulfureux.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

(I) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + SO_2 + NH_3 \xrightarrow[320°C\ ;\ 1\ at.]{catalyseur}$  $+ H_2S + H_2O$

(II) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + SO_2 \xrightarrow[320°C\ ;\ 1\ at.]{catalyseur}$  $+ H_2O$

(III)  $\xrightarrow[catalyseur]{SO_2\ ;\ H_2O}{}_{320°C\ ;\ 1\ at.}$  $+ H_2S + CO_2$

CHAPITRE 4

PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL ET REACTIVITE DES BUTENES LINEAIRES POUR LA FORMATION DES MONOMETHYL ISOTHIAZOLES

SOMMAIRE

		Pages
	Introduction	67
4-1	Optimisation du rendement en monométhyl isothiazoles	68
4-1.1	Schéma de réaction	68
4-1.2	Application des conditions optimales	73
4-2	Evolution du butène-1 dans les conditions opératoires et réactivité des différents butènes linéaires	74
4-2.1	Réaction avec le butène-2 trans	76
4-2.2	Temps de séjour moyen	79
4-3	Conclusion	80

-oOo-

La production de méthyl-3 isothiazole et de méthyl-5 isothiazole est très étroitement liée à la composition du catalyseur, aux conditions expérimentales et à la structure des composés organiques de départ. Une bonne connaissance de ces facteurs est nécessaire pour améliorer le rendement en monométhyl isothiazoles.

Dans les deux premiers chapitres, nous avons montré l'influence exercée par la composition du catalyseur et par les conditions expérimentales sur la réaction.

Dans le troisième chapitre, nous avons cherché la nature des réactions.

A partir de ces différentes études, nous proposons un schéma réactionnel qui est suffisant pour orienter la réaction vers la formation des deux monométhyl isothiazoles.

Ce schéma réactionnel nous conduit à étudier la réactivité des butènes linéaires de façon à améliorer le rendement en monométhyl isothiazoles, but actuel de ce travail.

4-1 OPTIMISATION DU RENDEMENT EN MONOMETHYL ISOTHIAZOLES

4-1.1 Schéma réactionnel.

Les résultats de nos études permettent d'envisager globalement les étapes suivantes de la réaction.

1ère étape :

Le butène-1 adsorbé dans les conditions opératoires de la réaction peut s'isomériser en butène-2 cis et en butène-2 trans. Cette étape de la réaction a été vérifiée expérimentalement (sous chapitre 4-2).

Le butène-2 trans adsorbé et le butène-2 cis adsorbé se transforment en produit de la réaction , cette partie a été également vérifiée (paragraphe 4-2).

2ème étape :

Les oléfines isomères formées donnent, par réaction avec l'anhydride sulfureux en présence du catalyseur un complexe superficiel Z.

3e et 3e' étapes :

L'espèce active Z est attaquée par l'ammoniac et réagit avec celui-ci pour donner deux nouveaux composés R_1 et R_2 .

4e et 4e' étapes :

Le composé R_1 conduit au méthyl-3 isothiazole et le composé R_2 conduit au méthyl-5 isothiazole.

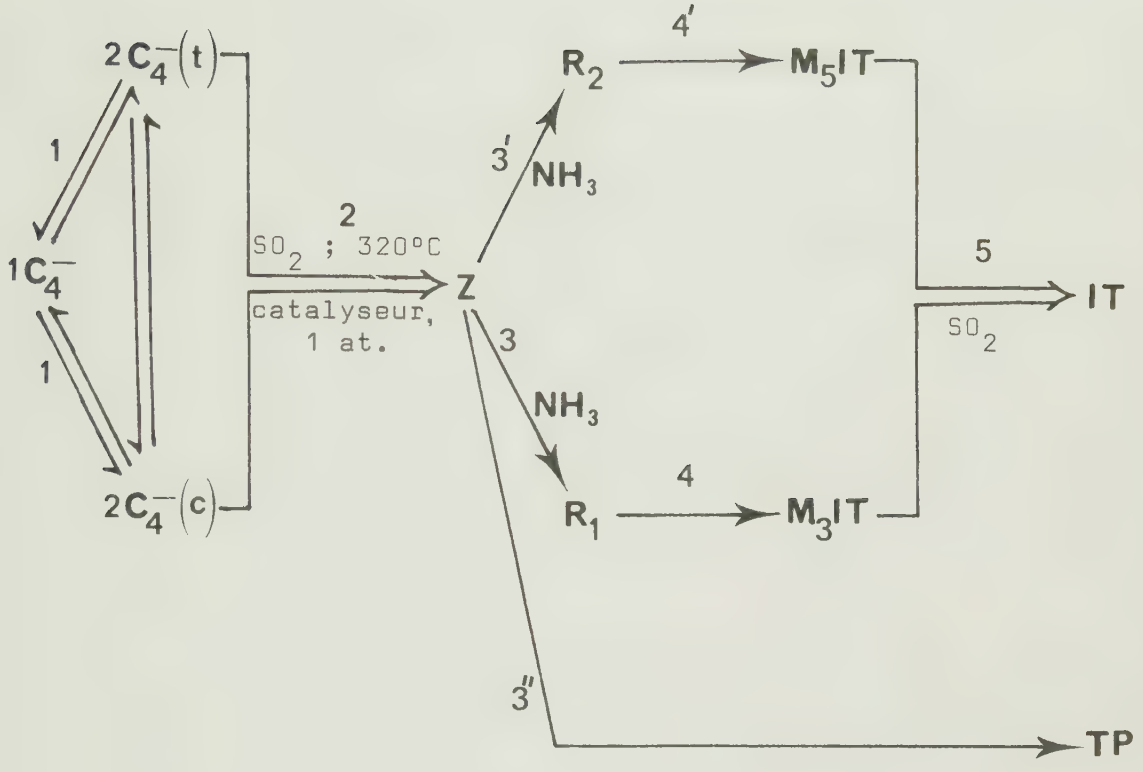
5ème étape :

Les deux monométhyl isothiazoles en présence d'anhydride sulfureux, d'eau (formée dans la réaction globale), et du catalyseur conduisent à l'isothiazole.

3e" étape :

L'espèce active Z peut donner directement le thiophène.

Le schéma probable est le suivant :



$1C_4^-$	Butène-1 adsorbé
$2C_4^-$ (t)	Butène-2 trans adsorbé
$2C_4^-$ (C)	Butène-2 cis adsorbé
M_3 IT	Méthyl-3 isothiazole
M_5 IT	Méthyl-5 isothiazole
IT	Isothiazole
TP	Thiophène

L'hypothèse que la deuxième étape de la réaction consiste en une réaction entre l'oléfine et l'anhydride sulfureux,la troisième étape étant une attaque du complexe intermédiaire ainsi formé par l'ammoniac,est basée sur les observations suivantes:

L'introduction d'oléfine et d'anhydride sulfureux sur le catalyseur en abscence d'ammoniac donne le thiophène.

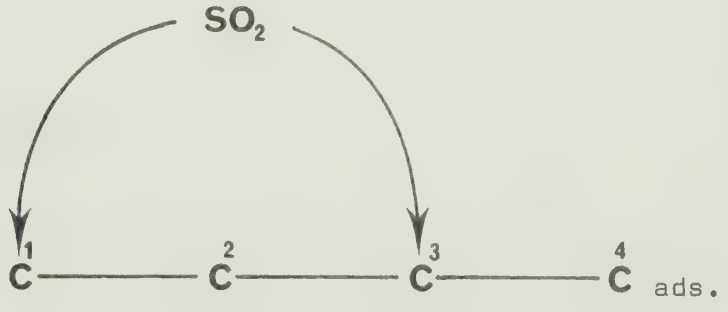
L'introduction d'oléfine et d'ammoniac sur le catalyseur en abscence d'anhydride sulfureux n'a conduit à la formation d'aucun produit stable mettant en évidence que la deuxième étape de la réaction est bien une attaque de l'oléfine par l'anhydride sulfureux.

L'étude de la nature des réactions a montré que l'isothiazole et le thiophène sont produits par deux réactions parallèles.

Il a été établi que l'isothiazole est un produit de dégradation du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole.Il a été également démontré que les deux monométhyl isothiazoles ne conduisent en aucune façon au thiophène.

L'introduction du thiophène sur le catalyseur dans les conditions de la réaction originale,mais en abscence d'oléfine, n'a donné ni les monométhyl isothiazoles,ni l'isothiazole ce qui révèle que les réactions sont parallèles et irréversibles.

Par ailleurs,l'attaque du butène par l'anhydride sulfureux peut se produire sur le carbone en position 1 ou en position 3 :

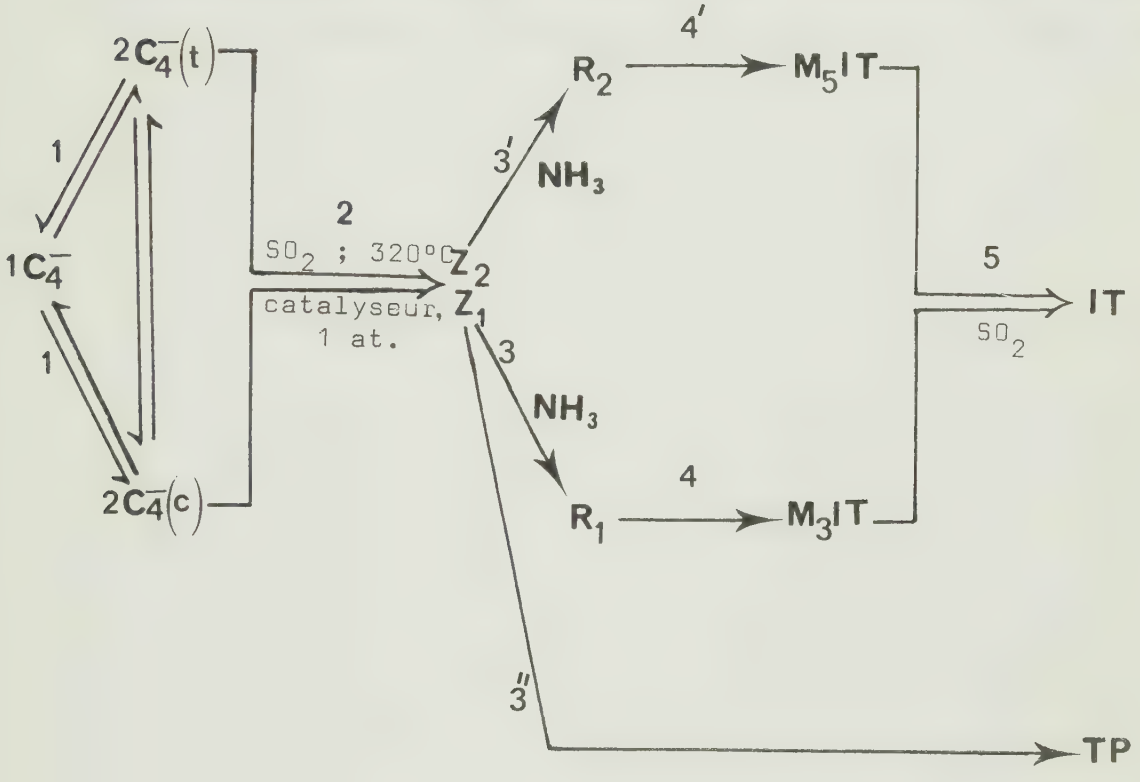


$$\left[C\text{—}C\text{—}C\text{—}C_{ads.} \longrightarrow \text{butène adsorbé} \right]$$

L'attaque en position 1 provoque la formation d'une espèce active Z_1 qui pourra évoluer vers le thiophène et le méthyl-3 isothiazole.

L'attaque en position 3 conduira à une espèce active Z_2 qui ne pourra produire que le méthyl-5 isothiazole.

Le schéma réactionnel suivant pourrait alors être proposé :



Objet du schéma.

a) Le schéma réactionnel prévoit que :

- pour augmenter la production de monométhyl isothiazoles, il faut que la proportion d'anhydride sulfureux dans le milieu réactionnel soit inférieure à celle d'ammoniac et d'oléfine.

b) Le schéma réactionnel montre que :

- pour optimiser le rendement en monométhyl isothiazoles, il faut que la vitesse de la cinquième étape de la réaction (formation de l'isothiazole) soit plus lente que celle de la formation du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole. Donc, il faudrait établir un profil de température tout le

long du réacteur : une température élevée à l'entrée et une température basse à la sortie. La haute température favorisera la formation des monométhyl isothiazoles, avec la diminution de la température le long du réacteur, la vitesse de formation de l'isothiazole sera diminuée (70).

c) Le schéma réactionnel prévoit que :

- Le rendement en monométhyl isothiazoles sera maximum lorsque R_1 et R_2 seront maximum. Il faudra pour cela utiliser un excès d'ammoniac.

4-1.2 Application des conditions optimales.

D'après les données de nos études précédentes et du schéma réactionnel proposé, nous avons utilisé un excès d'ammoniac pour augmenter le rendement en monométhyl isothiazoles. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Butène-1 (m./h.)	Ammoniac (m./h.)	Anhydride sulfureux (m./h.)	Z	R	S
0,069	0,181	0,069	0,32	0,69	2,3

L'examen des résultats montre d'une part, que le rendement en monométhyl isothiazoles (R = 69 %) a augmenté, et d'autre part, que la sélectivité (S = 2,3) s'est nettement améliorée par rapport aux résultats que nous avons antérieurement obtenus avec le catalyseur commercial (cf. page 16 , rendement = 54 %, sélectivité= 1,2) et par rapport aux résultats indiqués dans la littérature (4,6,7,8, 11,13) ; (rendement en monométhyl isothiazoles de 8 à 60 % sans indication sur la sélectivité).

4-2 Evolution du butène-1 dans les conditions opératoires de la réaction et réactivité des différents butènes linéaires.

Dans les conditions de la réaction, le butène-1 s'isomérise en butène-2 cis et en butène-2 trans. Les produits de cette réaction ont été identifiés par analyse chromatographique en phase gazeuse à 20°C sur une colonne de 12,5 mètres de long, 1/8 de pouce de diamètre remplie de chromosorb G (acide Washed), granulométrie 60/80 mesh, imprégnée avec 30 pourcent de méthyl sulfolane.

Pour déterminer la réactivité des butènes isomères, la réaction a été réalisée en présence d'ammoniac et d'anhydride sulfureux. Nous avons récupéré des butènes non réagis à -50° C après passages successifs à travers une colonne d'eau et une colonne de soude en solution aqueuse. Les butènes récupérés ont été identifiés par la même technique.

Les résultats obtenus pour ces deux études sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

A Butène-1 seul à l'entrée du réacteur	à la sortie du réacteur		
Butène-1 (pureté) (%)	Butène-2 trans (% mole)	Butène-2 cis (% mole)	Butène-1 (restant) (% mole)
99,0	49,9	31,9	18,2

B Butènes récupérés après la réaction avec l'ammoniac et l'anhydride sulfureux.		
Butène-2 trans (% mole)	Butène-2 cis (% mole)	Butène-1 (% mole)
31,5	26,8	41,7

L'analyse des résultats fait ressortir les points suivants :

- Les proportions de trois isomères de butènes dépendent de leur stabilité thermodynamique :

butène-2 trans > butène-2 cis > butène-1

- La proportion de butène-1 augmente au cours de la réaction indiquant que celui-ci ne participe pas directement à la réaction de formation des monométhyl isothiazoles, ni même à celle de formation du thiophène.
- Le butène-2 trans et le butène-2 cis sont engagés dans la formation des monométhyl isothiazoles avec un ordre de réactivité décroissante :

butène-2 trans > butène-2 cis

Ils sont engagés également dans la formation du thiophène.

4-2.1 Réaction avec le butène-2 trans.

Le butène-2 trans est l'oléfine la plus active des butènes linéaires pour la réaction de formation des monométhyl isothiazoles, nous avons alors réalisé la réaction avec le butène-2 trans. Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus avec un exemple type de bilan de matière.

Conditions expérimentales :

Température	= 320° C	Débit de trans butène-2	= 0,069 mole.h^{-1}
Pression	= 1 atm.	Débit d'ammoniac	= 0,181 mole.h^{-1}
Catalyseur	= 65 g.	Débit d'anhydride sulfureux	= 0,069 mole.h^{-1}

Bilan de matière :

Réactifs		Produits	
Butène-2 trans	= 0,069 mole	Méthyl-3 isothiazole	= 0,017 mole
Ammoniac	= 0,181 mole	Méthyl-5 isothiazole	= 0,006 mole
Anhydride sulfureux	= 0,069 mole	Isothiazole	= 0,00003 mole
		Thiophène	= 0,006 mole

Taux de conversion du butène-2 trans = 42 %

Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-2 trans converti = 79,3 %

Sélectivité en monométhyl isothiazoles = 3,8

Nous avons réalisé plusieurs manipulations avec le butène-2 trans, les résultats de tous les essais ont été comparables.

Réaction avec le butène-2 cis.

En effectuant la réaction avec le butène-2 cis, nous observons un taux de conversion du butène-2 cis en produits organiques de 37 % , un rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-2 cis converti de 71 % et une sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au butène-2 cis converti de 2,6.

Dans le tableau 3, nous avons résumé l'influence observée des différents paramètres sur le taux de conversiondu réactif en produits organiques, sur le rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au réactif converti et sur la sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au réactif converti.

Nous avons également résumé les résultats obtenus avec le nouveau catalyseur, avec le catalyseur commercial (14) et les résultats décrits dans la littérature qui montrent l'importance relative de nos résultats par rapport à ceux-ci (4,6,7,8,11,13).

Tableau 3

Influence observée pour les différents paramètres sur :

- Taux de conversion du réactif en produits organiques (Z)
- Rendement en monométhyl isothiazoles par rapport au réactif converti (R)
- Sélectivité en monométhyl isothiazoles par rapport au réactif converti (S)

Paramètre	Influence observée sur :		
	Z	R	S
Débit d'ammoniac	↘	↗	↗
Débit d'oléfine	↘	↗	↗
Débit d'anhydride sulfureux	↗	⌒	⌒
Température de la réaction	↗	⌒	⌒
Dp →	⌒	⌒	⌒
$Zr\ O_2$ →	⌒	⌒	⌒
$V_2\ O_5$ →	⌒	⌒	⌒
(+) Butène-2 trans	0,42	0,79	3,8
(+) Butène-2 cis	0,37	0,71	2,6
(+) Butène-1	0,32	0,69	2,3
(++) Butène-1	0,21	0,54	1,2
(+++) Butène-1/ou Butène-2	-	0,08 à 0,60	-

↗ = augmente ; ↘ = diminue; ⌒ = passe par un maximum.

Dp → = Diamètre moyen des grains du catalyseur dans l'ordre de fins à gros grains.

$Zr\ O_2$ → = Proportion du Bioxyde de Zirconium dans le catalyseur dans l'ordre de faible à haute proportion.

$V_2\ O_5$ → = Proportion du Péntoxyde de Vanadium dans le catalyseur dans l'ordre de faible à haute proportion.

(+) = Résultats obtenus avec le nouveau catalyseur contenant :

l'oxyde de Chrome ;l'oxyde de Zirconium
l'oxyde de Vanadium ; l'oxyde de Nickel.

(++) = Résultats obtenus avec le catalyseur commercial (14) contenant :

l'oxyde de Molybdène; l'oxyde de Cobalt.

(+++) = Résultats décrits dans la littérature (4, 6, 7, 8, 11, 13).

4-2.2 Temps de séjour moyen.

Le temps de séjour moyen t est défini par le temps que les réactifs ont passés en traversant le volume de catalyseur dans le réacteur (16) , soit :

$$t = \frac{V}{Q} \qquad (1)$$

où :

V = Volume de catalyseur exprimé en cm^3

Q = Débit volumique total des réactifs gazeux exprimé en $cm^3/sec.$

Cette définition est générale, elle ne tient compte ni des volumes morts, ni des court-circuits, ni de l'élévation de la température lorsque les réactifs entrent dans la zone chauffée du réacteur occupé par le catalyseur.

Un changement de la température de réaction modifie la vitesse des réactifs gazeux et par conséquent le temps de séjour de ceux-ci dans le réacteur (71). On peut définir un temps réel (Effective Reaction Time) qui résulte du changement de volume des réactifs gazeux (72). Il en résulte des problèmes de transfert de chaleur lorsque les réactifs sont chauffés à une température bien définie (73). En tenant compte de ces facteurs , on peut déduire une définition plus précise du temps de séjour (74) :

$$t = \frac{V\ T\ Pr}{Q\ Tr\ P} \qquad (2)$$

où :

T = Température dans les débitmètres

Tr = " " le réacteur

P = Pression dans les débitmètres

Pr = " " le réacteur.

Nous avons alors estimé le temps de séjour moyen en utilisant l'expression (2). Dans notre cas :

$P = Pr$

$T = 21° C$

$Tr = 320° C$

$V = \pi r^2 l$

r = rayon de la chambre de réaction du réacteur en cm.

l = hauteur du lit catalytique en cm.

$Q = 7,5$ l/h

$= 2,0833$ cm^3/sec

donc,

$$t = \frac{3,1416 \times (2,2)^2 \times 5,7 \times 21}{2,0833 \times 320}$$

or,

$t = 2,7$ secs.

4-3 Conclusion

Le schéma réactionnel proposé est justifié, il permet d'orienter la réaction vers les deux monométhyl isothiazoles.

Parmi les trois butènes linéaires, le butène-2 trans est l'oléfine, la plus active pour la synthèse du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole avec un rendement de 79 % et une sélectivité de 3,8. La répartition entre les deux monométhyl isothiazoles isomères est de :

Méthyl-3 isothiazole - 75 %

Méthyl-5 isothiazole - 25 %

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous nous étions primitivement assigné était de développer un procédé technologiquement aussi simple que possible pour la synthèse du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole.

Au cours de ce travail, une méthode de préparation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques mixtes a été mise au point. D'après cette méthode, nous avons préparé un catalyseur à partir de sel de Zirconium, de Chrome, de Vanadium et de Nickel sur un support silicé-alumine. Avec ce catalyseur, nous avons pu améliorer la synthèse directe du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole. Nous avons pu définir pour la première fois la sélectivité des monométhyl isothiazoles.

Le catalyseur que nous avons préparé présente des performances plus intéressantes (rendement en monométhyl isothiazoles par rapport à l'oléfine converti = 79 % , sélectivité en monométhyl isothiazoles = 3,8) que celles du catalyseur commercial précédemment utilisé (rendement en monométhyl isothiazoles par rapport à l'oléfine converti = 54 % , sélectivité en monométhyl isothiazoles = 1,2).

Les résultats obtenus avec le catalyseur préparé sont nettement meilleurs que les résultats (rendement en monométhyl isothiazoles = 8 à 60 % , sans indication sur la sélectivité) décrits dans la littérature (4, 6, 7, 8, 11, 13).

Nous avons montré que, parmi les trois butènes linéaires, le butène-2 trans est l'oléfine la plus active pour la cyclisation en monométhyl isothiazoles.

Certes, l'étude de la cinétique en catalyse hétérogène est très malaisée, mais l'apllication d'une méthode empirique a été très utile. Cette méthode permet de prévoir en termes généraux les caractéristiques du schéma réactionnel.

L'utilisation des résultats obtenus permet de développer, pour la première fois, un schéma réactionnel pour la synthèse du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole. Ce schéma réactionnel prévoit l'influence relative des réactifs sur l'orientation de la réaction. Il renseigne sur la façon d'augmenter le rendement en monométhyl isothiazoles.

Etant donné l'intérêt de l'application industrielle de ce procédé de synthèse, on peut proposer le recyclage éventuel des oléfines n'ayant pas réagi de manière à augmenter le rendement global en produits recherchés par rapport à l'oléfine.

Nous pensons que les résultats obtenus pourraient être exploités pour fabriquer d'autres produits de la famille de l'isothiazole tels que d'autres alkyl isothiazoles, phényl isothiazoles,...

— 0 —

ANNEXE

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE PREPARATION DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDES METALLIQUES MIXTES

SOMMAIRE

		Pages
	Introduction	186
1-1	Etude bibliographique	186
1-2	Préparation du catalyseur utilisé	187
1-3	Montage expérimental et mode opératoire	188
1-4	Conclusion	190

— 0 —

INTRODUCTION

La connaissance des techniques de préparation de catalyseurs à base d'oxyde multimétallique n'est encore que très partielle, en dépit de la somme considérable d'études consacrées à ce sujet et trop peu cohérentes pour permettre d'en déduire un modèle général qui rendrait qualitativement compte de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs (75 - 84). C'est ainsi que nous nous sommes préoccupés de mettre au point une méthode de préparation permettant d'avoir un catalyseur aussi actif que sélectif et de plus, permettant d'obtenir des résultats reproductibles.

Pour ce faire, nous avons effectué une brève étude bibliographique avant de réaliser la préparation de notre catalyseur.

1-1. Etude bibliographique.

TAYLOR (85) a montré que l'énergie d'activation d'une réaction à la surface d'un catalyseur dépend énormément de la technique de préparation du catalyseur. CARRA (86) a montré que l'activité catalytique de surface est déterminée par la technique de préparation du catalyseur. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, la méthode d'imprégnation aboutit aux meilleurs résultats (33). D'une part, la méthode est très simple à mettre en œuvre, d'autre part, elle permet d'avoir une dispersion homogène des composants actifs ce qui a pour effet d'augmenter la surface active disponible par unité de masse d'oxydes (fréquemment coûteux), et aussi permet de stabiliser le catalyseur qui a toujours tendance à perdre son activité par frittage ou par empoisonnement. Le même chercheur (33) indique que l'imprégnation des composants actifs sur des supports comme l'alumine ou la silice-alumine conduit à une activité élevée. Il est possible que ces types de supports favorisent une pénétration rapide des composants actifs ou même puissent modifier la structure cristalline du catalyseur. ARCHIBALD (87) et NABEREZHNOVA (88) montrent qu'une calcination des supports alumine ou silice-alumine avant imprégnation augmente considérablement l'activité catalytique du catalyseur. Dans le cas de plusieurs constituants, l'imprégnation successive des composants actifs conduit à l'absorption sélective des composants (81). Du point de vue homogénéité, il est avantageux de préparer une solution des sels de tous les composants actifs et d'imprégner en une seule étape (89, 90).

Cette technique permet également de produire un catalyseur très actif alors que l'imprégnation successive ne conduit pas aux mêmes résultats (41, 91, 92).

On constate que la température et la durée de séchage (élimination d'eau absorbée ainsi que de l'eau contenue dans les sels) exercent une influence néfaste, dûe au frittage qu'elles créent. Ainsi, INOGUCHI (93) observe une période optimale de séchage de 24 heures à 120° C.

L'activation d'un catalyseur par calcination à l'air ou sous gaz interte joue un rôle déterminant sur l'apparition des propriétés de surface. Une température élevée de calcination favorise la cristallinité mais diminue l'air spécifique (76,81, 93, 94). Il est donc logique de penser qu'il existe une température optimale de calcination se situant vers 500 - 600° C pour une période de chauffage de 5 heures (76, 90, 93).

1-2 Préparation du catalyseur utilisé.

D'après cette étude bibliographique, nous avons adopté la méthode d'imprégnation mais sous pression réduite car l'air, lors de l'imprégnation, empêche une pénétration homogène des composants actifs.

Le support que nous avons utilisé possède la composition suivante :

Alumine	-	13,900 %
Silice	-	83,871 %
Oxyde de sodium	-	00,089 %
Sulfate	-	00,130 %
Fer	-	00,010 %

(d'après AKZO - CHIMIE (89)).

1-3 Montage et mode opératoire.

Le montage est représenté schématiquement dans la figure 1.

Le catalyseur a été préparé en quatre étapes successives :

Desséchage du support.

Une charge donnée de support du diamètre moyen convenable est introduite dans le réacteur A et mise sous pression réduite. Après avoir établi la stabilité de la pression et de la température, le réacteur et son contenu sont maintenus à 200° C à l'aide du four électrique D pendant 6 heures. La température est lue à l'aide du thermocouple I et du pyromètre J. On obtient un support activé.

Imprégnation.

Préparation d'une solution de sels des composants actifs (pour 100 g du catalyseur final) :

Les composants actifs, le sésquioxyde de chrome, le bioxyde de zirconium, le pentoxyde de vanadium et l'oxyde de nickel sont utilisés sous forme de nitrate hydraté. Ces derniers sont facilement transformables en oxydes par calcination vers 600° C (31, 89, 90, 95 - 98).

130 cm^3 d'eau déminéralisée sont placés dans un ballon d'un litre muni d'un thermomètre. Le ballon est chauffé et agité au moyen d'un agitateur magnéto-électrique. La température de l'eau dans le ballon est maintenue aux environs de 50° C. On ajoute 1 cm^3 d'acide nitrique concentré (0,420 mole HNO_3/gramme de pentoxyde de vanadium). On ajoute 0,05 grs. de pentoxyde de vanadium (0,05 %). On obtient une solution jaune et claire. On y ajoute 16,917 grs de nitrate de zirconyle, ce qui correspond à 7,8 pourcent d'oxyde de zirconium (ZrO_2). On obtient alors une solution jaunâtre. On ajoute 0,7882 grs de nitrate de chrome, ce qui correspond à 0,15 pourcent d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), puis 0,004 grs de nitrate de nickel, ce qui correspond à 0,001 % d'oxyde de nickel (Ni O). On obtient ainsi une solution verte et claire.

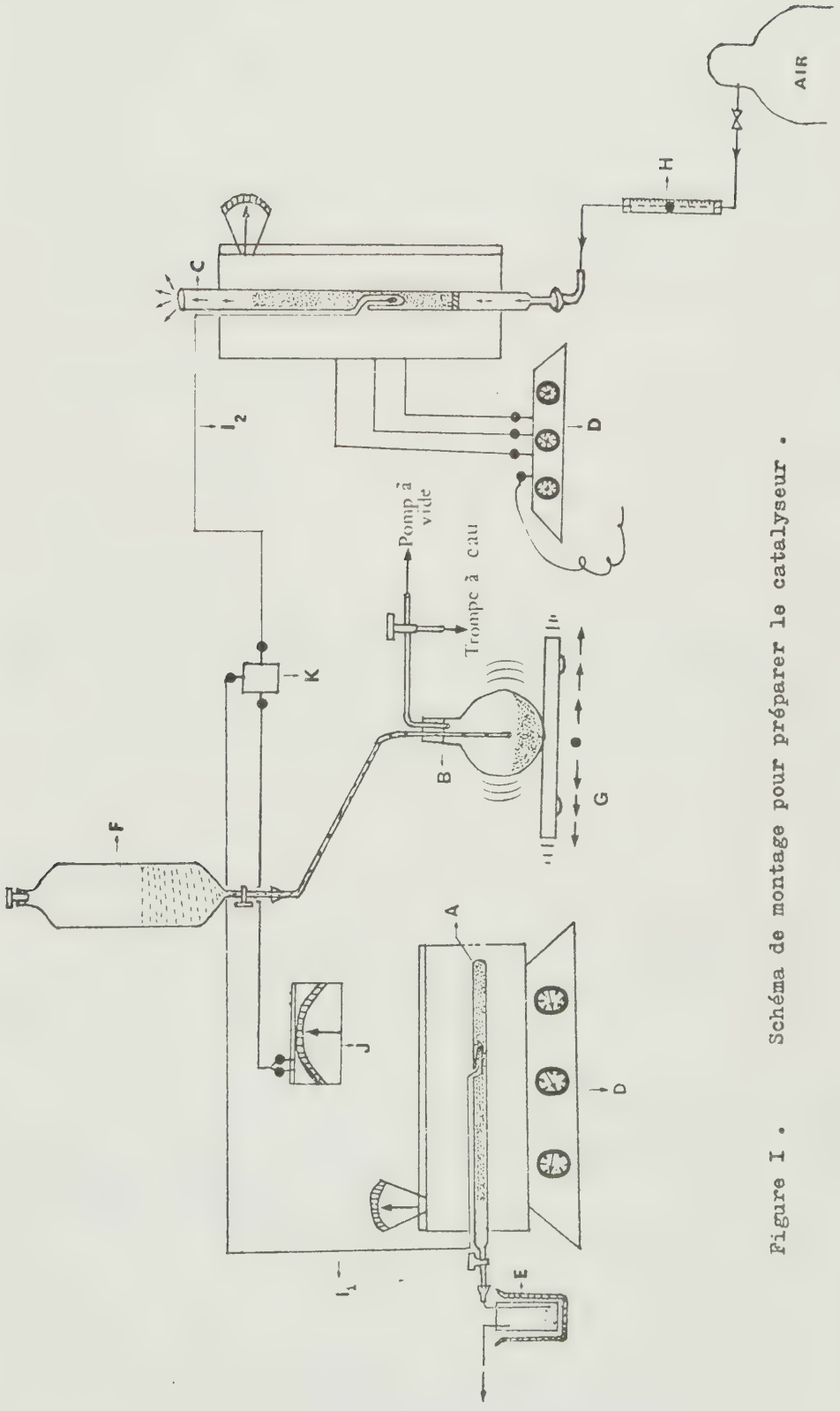


Figure I . Schéma de montage pour préparer le catalyseur .

La solution des composants actifs ainsi préparée est transférée dans l'ampoule à brome F . 91 grs de support de diamètre moyen choisi, désséché au préalable, sont introduits dans le réacteur B . Le système entier est mis sous vide (1 mm de Hg) à 20° C pour enlever l'air resté dans les pores des grains de support. Après avoir stabilisé les conditions, on isole complètement l'ampoule à brome F et le réacteur B . On verse lentement la solution tout en agitant en permanence à l'aide d'un agitateur électrique G . Le système est agité pendant une heure et demie de façon à assurer une absorption homogène des composants actifs dans le support. A la fin, on obtient un produit boueux. On coupe le vide et on enlève l'excès d'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Séchage du catalyseur imprégné.

Le catalyseur ainsi préparé est séché à l'étuve pendant 24 heures à 120° C.

Calcination.

Le catalyseur séché est calciné dans le réacteur C en présence d'air en lit fluidisé à 550° C pendant 5 heures. Le réacteur est maintenu à 550° C à l'aide du four électrique (D). Finalement, on obitent un catalyseur jaune prêt à l'emploi.

1-4 Conclusion.

Dans les procédés catalytiques à l'échelle indutrielle, on demande qu'un catalyseur soit sélectif. D'autre part, il faut que les résultats soient reproductibles.

Au cours de ce travail, on a démontré que le catalyseur préparé est aussi sélectif qu'actif et de plus, les résultats sont parfaitement reproductibles.

— 0 —

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 - A.ADAMS et R.SLACK
Chem.Ind.(London), 1956, 1232.

2 - A.ADAMS et R.SLACK
J.chem.Soc., 1959, 3061.

3 - A.ADAMS et R.SLACK
Brit.Patent, n° 835, 753 et 835, 754; 1960.

4 - F.HUBENETT, F.H.FLOCK, W.HANSEL, H.HEINZE et Hd.HOFMANN
Angew.Chem.internat.ed.Engl., 1963, 2(12), 714.

5 - F.HUBENETT et H.HEINZE
Ger.Patent, n° Z 9394 IV d/12 O, 4 Mai, 1962.

6 - F.HUBENETT, F.H.FLOCK et Hd.HOFMANN
Ger.Patent, n°183, 087, 1964.

7 - F.HUBENETT, F.H.FLOCK et Hd.HOFMANN
Angew.Chem.internat.ed.Engl., 1962, 1(9), 508.

8 - F.HUBENETT et Hd.HOFMANN
Angew.Chem.internat.ed.Engl., 1963, 2, 325.

9 - R.SLACK et K.R.H.WOOLDRIDGE
in "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 4, (ed.A.R. KATRITZKY), Acad.Press, New-York, 1965, p.107.

10 - D.N.Mc GREGOR, U.CORBIN, J.E.SWIGOR et L.C.CHENEY
Tetrahedron, 1969, 25, 389.

11 - J.C.POITE
Thèse Sciences, Marseille, 1972.

12 - Hd.HOFMANN
Chem.Ztg., 1967, 91(12), 392.

13 - H.J.ZIMMER
Fr.Patent, n°1, 343, 769, 1963.

14 - AKZO-CHIMIE
Amsterdam, Hollande, catalyseur : 'Ketjen 124-15E'

15 - MIAH ALI HOSSAIN
D.E.A. de Chimie Appliquée, Marseille, 1971.

16 - J.VILLERMAUX
"Introduction à la théorie des Réacteurs chimiques, ENSIC, 1969, p.VII.9, X.11.

17 - R.W.COUGHLIN
Ind.Eng.Chem., 1967, 59(9), 45.

18 - M.RICE, J.M.ORZA et J.MORCILLO
Spectrochim.Acta, 1965, 21, 689.

19 - B.SPOTRAJANOV
Croat.chim.Acta, 1967, 39, 229.

20 - R.S.SPINT, D.R.STEVENS et W.E.BOLDWIN
J.Am.chem.Soc., 1951, 73, 3693.

21 - D.R.STEVENS et S.C.CAMP
U.S.Patent, n°2, 786, 829, Mars 26, 1957.

22 - L.BATEMAN et C.G.MOORE
in "Organic Sulfur compounds", Vol. I, (ed.N.KHARASCH), Pergamon Press, Oxford, 1961, p.210.

23 - N.LOZAC'H et J.VIELLE
in "Organic Sulfur compounds", Vol. II, (ed.N.KHARASCH et C.J.MEYERS), Pergamon Press, Oxford, 1966, p.257.

24 - W.A.PRYOR
"Mechanism of Sulfur Reactions", Mc Graw-Hill, New-York, 1962, chapt.5, 6.

25 - W.J.DENTON et R.B.BISHOP
Ind.Eng.Chem., 1953, 45, 282.

26 - M.J.ASTLE
"The chemistry of Petrochemicals", Reinhold, New-York, 1956, p.94.

27 - MOLDAVISKII et KAMUSHER
Compt.rend.Acad.Sci.U.R.S.S.(n.s.), 1936, 1, 355.

28 - D.A.DOWDEN et D.WELLS
Acte du 2°Congrès Internt.de Catalyse, Paris 1960 (Technip 1961, 2, 1499).

29 - D.A.DOWDEN, N.MACKENZIE et B.M.W.TROPNELL
Proc.Roy.Soc.London, 1956, 237A, 245.

30 - E.M.LARSEN
"Transitional Elements", W.A.Benjamin, New-York, 1965.

31 - J.E.GERMAIN et R.LAUGIER
Bull.Soc.chim.Fr., 1972, p.541.

32 - R.C.ARCHIBALD et B.S.GREENSFELDER
Ind.Eng.Chem., 1945, 37(4), 356.

33 - B.S.GREENSFELDER, R.C.ARCHIBALD et D.L.FULLER
Ind.Eng.chem., 1947, 43(10), 561.

34 - O.A.HOUGEN et K.M.WATSON
"Kinetics and catalysis", Part three, John Wiley, New-York, 1966, chapt.XIX.

35 - S.E.ERMATOV
Izv.Akad.Nauk.Kaz.SSSR, Ser.Fiz-Met., 1971, 9(2), 60.

36 - J.E.GERMAIN
"Catalyse Hétérogène,"Dunod, Paris, 1959.

37 - J.M.THOMAS et W.J.THOMAS
"Introduction to the Principles of heterogeneous catalysis", Academic Press, 1967.

38 - P.H.EMMETT
Trans.N.Y.Acad.Sci., 1969, 31(2), 188.

39 - M.A.RYASHENTSEVA, Yu.A.AFANAS'EVA et Kh.M.MINASHEV
Khim.Geterotsikl.soedin, 1971, 7(10), 1299.

40 - N.A.ORLOV et A.S.BROUN
Khim.Tverdogo Toliva, 1932, 3, 817.

41 - H.HOOG
Chem.Ind., 1951, 872.

42 - M.A.RYASHENTSEVA, Yu.A.AFANAS'EVA, et Kh.M.MINACHEV
Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 1970, 5, 1067.

43 - E.B.MAXTED
J.Chem.Soc., 1949, 1987.

44 - H.STEINER
Disc.Faraday Soc., 1950, n°8, 264.

45 - I.Yu.KOZOREZOV, T.S.NOVOZHILOVA et V.Yu.RYABTSEVA
U.S.S.R.Patent, n° 310, 898, Août 9, 1971.

46 - G.F.HUTTIG
Disc.Faraday Soc., 1950, n°8, 215.

47 - K.K.BORESKOV
Russ.J.phys.Chem., 1959, 33, 243.

48 - A.A.BALANDIN, A.A.TOLSTOPYATOVA et M.Ya.YAKUSHINA
Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 1967, 174(4), 835.

49 - G.GYATA
Chem.Ztg., 1971, 95(23-24), 975.

50 - N.A.BACKHMAN, I.N.LABANOV, L.Ya.MARGOLIS, U.S.NIKIFOROV et M.M.SAKHAROV
Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 1972, 202 (5), 1107.

51 - B.S.GREENSFELDER et R.J.MOORE
Brit Patent, n°603, 103, Juin 9, 1948.

52 - S.CALIFANO, F.PIACENTI et G.SBRANA
Spectrochim.Acta, 1964, 20, 339.

53 - G.DAVIDOVICS
Thèse Sciences, Marseille, 1969.

54 - M.T.FOREL et M.FOUASSIER
Spectrochim.Acta, 1968, 24A, 311.

55 - B.J.MILLARD
J.chem.Soc.(C), 1969, 9, 1231.

56 - R.C.ANDERSON
J.Heterocyclic chem., 1964, 1(5), 279.

57 - H.A.STAAB et A.MANNSCHRECK
Chem.Ber., 1965, 98, 1111.

58 - J.P.KINTZINGER et J.M.LEHN
Mol.Phys., 1968, 14(2), 133.

59 - N.S.BHACCA, L.F.JOHNSON et S.N.SHOOLERY
"High Resolution NMR spectra catalog, Varian Associates, 1962, spectre n°52.

60 - S.GRONOWITZ
Arkiv.Kemi, 1959, 13, 295.

61 - S.GRONOWITZ et R.A.HOFFMAN
Arkiv.Kemi, 1961, 16, 539.

62 - L.M.JACKMAN et S.STERNHELL
"Application of nuclear magnetic resonance in Organic Chemistry" 2nd edn., Pergamon Press, New-York, 1969, p.207.

63 - W.A.DIETZ
J.Gas Chromatog., Feb.1967, 68.

64 - M.BODAR-UD-IN et M.ASLAM
Pak.J.Sc.Research, Pak., 1963, 5, 6.

65 - Y.LACROIX
Analyse chimique, Interprétation des Résultats par le calcul statistique, Masson, Paris, 1962.

66 - H.I.WATERMAN
"Process Characterization", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.

67 - A.B.R. WEBER
Thèse Delft, 1957.

68 - H.I.WATERMAN et A.B.R.WEBER
J.Inst.Petrol., 1957, 43, 315.

69 - N.L.FRANKLIN, P.H.PINCHBECK et F.POPPER
Trans.Inst.Chem.Eng., 1956, 34, 280.

70 - K.G.DENBIGH
" Proc.First European Symposium on Chemical Reaction Engineering", Pergamon Press, London, 1958, p.125.

71 - R.SUTTON et W.E.HARRIS
Canad.J.Chem., 1967, 45(23), 2913.

72 - C..A.M.G.CRAMERS et A.I.M.KEULEMANS
J.Gas Chromatog., 1967, 5, 58.

73 - F.H.A.RUMMENS, . .
Ph.D.Thesis, 1963, Technological University, Eindhoven, The Netherlands.

74 - J.C.SCHEER, E.C.KOOYMAN et F.L.J.SIXMA
Rec.Trav.chim. Pays-Bas, 1963, 82(11), 1123.

75 - J.P.FORT et M.GRAULIER
Act.chim.Soc.chim.Fr., 1973, 3, 7.

76 - B.CLAUDEL
in "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Masson Paris, 1967, p.129.

77 - F.G.CIAPETTA et C.J.PLANK
in "Catalysis", Vol.1 (ed.P.H.Emmett), Reinhold, New-York, 1954, p.315.

78 - H.O.FOLKINS et E.MILLER
Ind.Eng.chem., 1957, 49, 241.

79 - I.C.I.
"Catalyst Handbook", Wolfe, London, 1970.

80 - F.G.CIAPETTA, C.D.HELM et L.L.BARAL
in "Catalysis in Practice" (éd.C.H.COLLIER), Reinhold, New-York, 1957, p.49.

81 - F.TRAINA et N.PERNICONE
Chim.Ind.(Milano), 1970, 52(1), 1.

82 - C.C.A.TSEUNG et H.L.BEVAN
J.Mater.Sci., 1970, 5(7), 604.

83 - K.MORIKOWA, T.SHIRASAKI et M.OKODA
in "Advances in catalysis and related subject", Vol.20, Academic Press, New-York, 1969, p.97.

84 - T.BEECROFT et A.W.MILLER
Rep.progr.Appl.chem., 1971, 55, 385.

85 - H.S.TAYOR
Z.Electrochem., 1929, 35, 542.

86 - S.CARRA, R.UGO et L.ZANDERIGHI
Inorg.chim.Acta Rev., 1969, 3, 55.

87 - R.C.ARCHIBALD et SMITH
U.S.Patent, n°2, 331, 292, 1943.

88 - G.N.NABEREZHNOVA, A.L.ROZENTAL et D.A.BOL'SHAKOV
Neftekhimiya, 1972, 12(1), 118.

89 - AKZO-CHIMIE
Amsterdam, Hollande, Communication Personnelle.

90 - A.CLARK
Ind.Eng.Chem., 1953, 45, 1476.

91 - A.C.BYRNS, W.E.BRODLEY et M.W.LEE
Ind.Eng.Chem., 1943, 35, 1160.

92 - G.F.HUTTIG
Disc.Faraday Soc., 1950, 8, 215.

93 - M.INOGUCHI, T.MIZUTORI, K.TATE, Y.SATOMI, K.INABA, Y.KANETO, R.NISHIYAMA, H.KAGAYA, S.ONISHI et T.NOGAI
Bull.Jap.Petrol.Inst., 1971, 13(2), 147.

94 - H.MURAYAMA et K.MEGURA
Kolloid.Z.Polym., 1971, 248(1-2), 963.

95 - F.A.COTTON et G.WILKINSON
"Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, New-York, 1968, p.879.

96 - Ph.ALBERT, A.CHRETIEN, J.FLAHOD, W.FREUNDLICH, J.P.LANGERON et P.LEHR
"Nouveau Traité de Chimie Minérale (Direction P.PASCAL), Tome IX, Masson, Paris, 1963, p.462.

97 - G.BOUISSIERES, M.FOEX, M.HAISSINSKY, A.MORETTE et R.ROHMER
"Nouveau Traité de Chimie Minérale (Direction P.PASCAL), Tome XII, Masson, Paris, 1958, p.190.

98 - J.AMIEL et J.BESSON
"Nouveau Traité de Chimie Minérale"(Direction P.PASCAL), Tome XVII, Masson, Paris, 1963, p.731.

Vu et permis d'imprimer,

Marseille, le 8 Avril 1974

Le Vice-Président de l'Université Aix-Marseille III,
M. DUSSARDIER.